



Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible

Assma El Kaddouri

► To cite this version:

Assma El Kaddouri. Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI014 . tel-01288913

HAL Id: tel-01288913

<https://theses.hal.science/tel-01288913>

Submitted on 15 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Assma EL KADDOURI

Thèse dirigée par **Corine BAS** et **Lionel FLANDIN**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **25 février 2014**
devant le jury composé de :

Mr Bruno AMEDURI

Directeur de recherche, ICG, CNRS-ENSCM, Président

Mr Lorenz GUBLER

Professeur assimilé, ETH Zurich, Rapporteur

Mr Olivier LOTTIN

Professeur, Université Lorraine, Rapporteur

Mr Eric CLAUDE

Docteur Ingénieur, Axane, Membre

Mr Laurent HEUX

Directeur de recherche, CNRS-CERMAV, Membre

Mme Corine BAS

Professeur, LEPMI, Directeur de Thèse

Mr Lionel FLANDIN

Professeur, LEPMI, Directeur de Thèse



Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie : merci !
(Pablo Neruda)

A l'issue de ce long périple qu'est la thèse et sa rédaction, voici enfin les dernières lignes à rédiger. Malheureusement tout en écrivant ces dernières pages je réalise aussi que d'ici quelques jours je quitte un grand nombre de personnes humainement et professionnellement super que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ces trois ans et demi. Néanmoins malgré ce pincement au cœur je vais essayer de remercier au mieux (même si parfois les mots justes sont difficiles à trouver) toutes les personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à cette thèse.

Dans un premier temps, j'exprime ma profonde gratitude aux Professeurs Olivier Lottin et Lorenz Gubler pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. J'adresse également mes sincères remerciements aux directeurs de recherche Bruno Ameduri et Laurent Heux ainsi qu'au docteur Eric Claude pour leur participation en tant qu'examineurs de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse: Professeur Corine Bas et Professeur Lionel Flandin.

Je remercie dans un premier temps Lionel de m'avoir orientée vers cette thématique de recherche alors que ma première intension était bien loin d'intégrer le monde des piles à combustible. Merci à Corine d'avoir appuyé le côté « challenging » de ce travail de recherche qui m'a convaincu de me lancer sans hésitation dans ce sujet de recherche. Je vous remercie tous les deux pour votre disponibilité, vos conseils, votre écoute et la confiance que vous m'avez accordée. Enfin, je tiens à remercier Corine du temps consacré à la réflexion et aux discussions des résultats qui m'ont permis de donner toute sa pertinence et sa valeur à cette thèse.

Je voudrai également remercier Lara Perrin pour sa patience et sa disponibilité en spectroscopie RMN. Merci, pour tous tes conseils et les multiples discussions tout au long de mon apprentissage de la RMN et des ses multiples bug.

J'en profite aussi pour exprimer mes sincères remerciements à Bruno Jean pour avoir accepté sans hésitation de me donner la possibilité de compléter mes propres travaux par des manipulations de DLS et lyophilisation. Merci du temps que tu as consacré à tout cela et merci de ta réactivité et de ta disponibilité.

Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie : merci !
(Pablo Neruda)

J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble des équipes du projet H2E : Nicolas, Elisabeth, Marian, Frédéric, Laetitia, Luis, Olivier, Nicolas, Jérôme pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude ainsi que les échanges et discussions lors des réunions de projet.

Merci également à l'ensemble du personnel LEPMI équipe LMOPS et de l'IUT (particulièrement le département SGM) pour les multiples discussions professionnelles (recherche ou enseignement) et moments de convivialité autour d'un café ou des repas de midi.

Je me dois de faire un remerciement particulier à Nadège, Gilles, Nicolas et Ali qui toutes les semaines se sont sacrifiés pour sortir la bonbonne d'azote et faire le remplissage du spectro RMN. Merci aussi à Sylvain et Laurent pour les centaines de fois où je vous ai sollicités pour l'ATG MS, qui je l'espère est moins capricieuse maintenant que je ne suis plus là pour la martyriser ^^.

Un énorme merci à tous les collègues/amis qui m'auront laissé pleins de bons souvenirs et moments mémorables.

- Les filles du secrétariat et service générale : Anna, Pascale (SGM), Pascale (service géné), Virginie, Catherine, Marjorie, Anne Claude, Latifa, Jenny ainsi que Marc et Jean Claude → Merci pour tous ces moments de franche rigolade et de papote au « loft » et surtout dans le fameux « boudoir » ☺. Je ne peux que vous remercier de l'énergie positive, la gaieté et la sympathie que vous m'avez apportée tout au long de ces années.
- La famille des « pilistes » : « Gillou » (Gilles), « Eddyyyy » (Eddy), « Lolo » (Laurent), Alice → Merci de m'avoir accepté comme membre des pilistes et surtout merci de m'avoir supporté, de votre aide et vos encouragements dans les moments difficiles. Je ne compte pas les moments de convivialité et de fou rire passé en tant que piliste qui vont beaucoup me manquer.
- Les « colocs » de bureau, de salle info et de labo : « La mamie du bled » (Sarah), « Fanfoué » (Francois), « Tof » (Christophe), « le papa de Pierre » (Nicolas), « Anto » (Anthony), « Charlie » (Charles), « Pravee » (Pravenaa), Sylvain, « Flo » (Florence), Mathieu, Nadège, Ali, Ioannis, « Tonio » (Antonio), « Pepito » (Olivier), « Vichente » (Vincent), Julien, Hussein, Tarek → Chacun à votre manière a su amener convivialité, fratrie rendant ainsi les pauses repas et café pleines de

Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie : merci !
(Pablo Neruda)

bonne humeur. Excepté les blagues très ... euh... « savoyardes » que j'ai dû supporter contre mon gré (oui oui oui) mais auxquelles j'ai survécu☺. Merci de m'avoir supportée pendant mes moments de bouderie, d'énervement et d'avoir toujours été là pour me remonter le moral.

Dans cette longue liste de remerciement je n'oublie pas de remercier les amis « de toujours » pour leurs encouragements, leur aide précieuse et leur soutien moral. Parmi toutes ces personnes je tiens à remercier en particuliers « MC » (Mary Claire) et « Sassou » (Sarah) qui ont toujours répondu présent dans les moments difficiles et les moments de joies même les plus futiles. Et surtout merci les filles pour les moments de « blonde attitude » que ce soit les vôtres ou les miens (j'en ris encore ☺).

Merci à mes deux relecteurs qui ont le courage de me relire ;) : Oliver et Naouel.

Pour clore ces remerciements je voudrai adresser un énorme MERCI à mon frère Yassine et surtout mes sœurs : Naouel, Majida et Rachida qui ont su me soutenir et supporter au quotidien, notamment durant la thèse. Mes aînés ont été pour moi un exemple de réussite à suivre, j'espère à ce stade être un exemple pour mes cadettes.

Enfin, je dédicace cette thèse à mon père et à ma mère ♥pour leurs encouragements, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui.

✿ Remerciements ✿

Un seul mot, usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie : merci !
(Pablo Neruda)

Il n'y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance.
(Jean De La Bruyère)

*A mon père,
A ma mère,
Avec ma reconnaissance éternelle !*

*« L'arbre suit sa racine »
Proverbe berbère*

Il n'y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance.
(Jean De La Bruyère)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

p. 1 – 4

PARTIE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

p. 5 - 60

1. INTRODUCTION AUX PILES A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON PEMFC (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL)	9
1.1. FONCTIONNEMENT THEORIQUE DE LA PILE PEMFC	9
1.2. PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX DE LA CELLULE ELEMENTAIRE.....	11
1.2.1.LES PLAQUES BIPOLAIRES	11
1.2.2.LES COUCHES DE DIFFUSION DES GAZ (GDL)	11
1.2.2.1.LES SUPPORTS POREUX ET L'AGENT HYDROPHOBE.....	12
1.2.2.2.LA COUCHE MICROPOREUSE : MPL.....	13
1.2.3.LES ELECTRODES (OU COUCHES ACTIVES).....	14
1.2.3.1.L'ENSEMBLE CATALYSEUR/SUPPORT CARBONE.....	15
1.2.3.2.L'IONOMERE	16
1.2.3.2.1.Nature des ionomeres	16
1.2.3.2.2.Influence du taux de chargement sur les performances de la cellule	18
1.2.3.2.3.Influence de l'etat de dispersion sur les performances de la cellule	20
1.2.4.LA MEMBRANE	23
1.3. PROCEDES D'ASSEMBLAGE DES CŒURS DE PILE.....	25
2. DETERIORATION DES PROPRIETES DE CŒURS DE PILES APRES FONCTIONNEMENT ...	27
2.1. MECANISMES DE VEILLISSEMENTS DE L'ELECTRODE ET CONSEQUENCE SUR LA MORPHOLOGIE ET LES PERFORMANCES DE LA PILE PEMFC.....	27
2.1.1.DEGRADATION DU CATALYSEUR DE REACTION : Pt.....	27
2.1.1.1.CONTAMINATION DU Pt.....	28
2.1.1.2.PASSIVATION DES NANOPARTICULES DE Pt	29
2.1.1.3.CROISSANCE DES CATALYSEURS Pt.....	29
2.1.1.4.DISSOLUTION ET MIGRATION DES NANOPARTICULES DANS LA MEMBRANE : BANDE DE Pt.....	30
2.1.2.CORROSION DU SUPPORT CARBONE	31
2.1.3.DEGRADATION DU IONOMERE.....	32
3. DEGRADATION CHIMIQUE DE LA MEMBRANE PFSA	34
3.1. MODIFICATIONS CHIMIQUES OBSERVEES APRES VIEILLISSEMENT IN-SITU.....	34
3.2. DEGRADATION EX-SITU: EXPOSITION AU PEROXYDE D'HYDROGENE (H ₂ O ₂)	38

3.3. MECANISMES DE DEGRADATIONS PROPOSES	40
4. CONCLUSION.....	45

PARTIE II – MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

p. 61 - 88

1. MATERIAUX	63
1.1. ASSEMBLAGES MEMBRANE ELECTRODES (AME)	63
1.2. SOLUTIONS	64
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATIONS	65
2.1. CARACTERISATIONS CHIMIQUES	65
2.1.1.ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES COUPLEES A LA SPECTROSCOPIE DE MASSE (ATG/MS).....	65
2.1.2.SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) ET RAMAN	67
2.1.2.1.ABSORPTION INFRAROUGE (FTIR).....	68
2.1.2.2.DIFFUSION RAMAN.....	68
2.1.3.SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)[6, 7].....	69
2.1.3.1.PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	69
2.1.3.1.1.THEORIE GENERALE DE LA SPECTROSCOPIE RMN	69
2.1.3.1.2.RELAXATION NUCLEAIRE.....	73
2.1.3.1.3.QUANTIFICATION	76
2.1.3.1.4.CAS PARTICULIERS DE LA RMN A L'ETAT SOLIDE	78
2.1.3.2.INSTRUMENTS ET PARAMETRES EXTRAITS	79
3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE.....	80
3.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE D'ANALYSE DISPERSIVE EN ENERGIE (EDX).....	80
3.2. IMAGE OPTIQUE PAR MICROVU	82
3.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	82
3.4. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DLS).....	83
4. CARACTERISATION MECANIQUE : ESSAI DE TRACTION	84
5. PRESENTATION DES DONNEES.....	85

PARTIE III – RESULTATS ET DISCUSSIONS

p. 89 - 242

**CHAPITRE A – ESTIMATION PAR VOIE SOLIDE DE LA DEGRADATION DU IONOMERE DANS
LES COUCHES ACTIVES**

p. 91 - 132

1. DEGRADATION DE L'ELECTRODE : OBSERVATION A L'ECHELLE DU MICRON	95
1.1.ANALYSE DES ELECTRODES PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE (MEB) ET MICROSCOPIE OPTIQUE	95
1.1.1.INTERFACE ELECTRODE/MEMBRANE SUR L'ENSEMBLE DE L'AME	97
1.2.EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DE L'ELECTRODE APRES VIEILLISSEMENT	100
2. STRUCTURE CHIMIQUE DU IONOMERE DE LA COUCHE ACTIVE	104
2.1.SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)	104
2.2.SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF) EN MODE ATR (ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE)	105
2.3.SPECTROSCOPIE RAMAN	108
3. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA DEGRADATION DU IONOMERE A L'ETAT SOLIDE .	111
3.1.ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE COUPLEE A LA SPECTROSCOPIE DE MASSE (ATG/MS)	111
3.1.1.ENSEMBLE GDE : IDENTIFICATION.....	111
3.1.2.ENSEMBLE GDE : QUANTIFICATION	113
3.1.3.POUDRE D'ELECTRODE : IDENTIFICATION	114
3.1.4.EVOLUTION IEC APRES VIEILLISSEMENT	116
3.1.5.POUDRE D'ELECTRODE : QUANTIFICATION	117
3.1.6.RELATION IONOMERE / CATALYSEUR	117
3.2.ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	119
4. CONCLUSION.....	127

**CHAPITRE B – LIQUID ¹⁹F NMR QUANTIFICATION STUDY OF PFSA LSC IONOMER FOR
PEMFC APPLICATION**

p. 133 - 168

1. INTRODUCTION	137
2. MATERIALS AND METHODS	139
2.1.CHEMICALS, SOLVENTS AND SUPPLIES.....	139
2.2.SAMPLE PREPARATION	139
2.3. ¹⁹ F NMR SPECTROSCOPY	140
2.3.1.EXPERIMENTAL	140
2.3.2.QUANTIFICATION BY ¹⁹ F NMR SPECTROSCOPY.....	141

2.3.3.DETERMINATION OF THE LONGITUDINAL RELAXATION TIME T1	141
2.4.DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS)	142
3. RESULTS	143
3.1.AQUEOUS PFSA LSC: CHEMICAL STRUCTURE, IEC AND CONCENTRATION VALIDATION.	143
3.2. ¹⁹ F NMR QUANTIFICATION FROM SIGNAL-TO-NOISE (S/N).....	144
3.3. ¹⁹ F NMR QUANTIFICATION WITH EXTERNAL REFERENCE	146
3.3.1.REFERENCE CHOICE AND VALIDATION ON SMALL MOLECULES	146
3.3.2. ¹⁹ F NMR QUANTIFICATION: EXTENSION TO AQUEOUS FUMION®	148
3.3.3.DETERMINATION OF RELAXATION TIME T1	149
3.4.AGGREGATION BEHAVIOUR AND INFLUENCE ON QUANTIFICATION BY ¹⁹ F NMR.....	152
3.5.EFFECT OF TEMPERATURE ON AQUEOUS PFSA LSC SOLUTION: ¹⁹ F NMR INVESTIGATION.	152
3.6. AGGREGATION STATE: DLS INVESTIGATION.	157
4. CONCLUSION.....	161

CHAPITRE C – IONOMER DEGRADATION MECHANISM IN PEMFC'S ACTIVE LAYER

p. 169 - 196

1. INTRODUCTION	173
2. MATERIALS AND METHODS	174
2.1.CHEMICALS, SOLVENTS AND SUPPLIES.....	174
2.2.SOXHLET EXTRACTION	175
2.3.THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)	175
2.4. ¹⁹ F NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) SPECTROSCOPY.....	176
3. RESULTS	177
3.1.OPTIMIZATION OF SOXHLET EXTRACTION : NAFION® AQUEOUS SOLUTION	177
3.2.SOXHLET EXTRACTION OF NEW AND AGED GDCATHODE.	183
3.3.SOXHLET EXTRACTION ON GDANODE, MEMBRANE AND GDCATHODE OF A SAME AGED MEA	188
4. CONCLUSION.....	190

CHAPITRE D – ETUDE DE LA DEGRADATION DU LIANT IONOMERE DES COUCHES ACTIVES DE PEMFC PAR EXTRACTION SOLVANT

p. 197 - 234

1. PROTOCOLE ET CHOIX DU SOLVANT OPTIMAL	201
1.1.CHOIX DES SOLVANTS.....	201
1.2.MODE OPERATOIRE DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT	202
1.3.EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION ET LA STABILITE CHIMIQUE DU IONOMERE	203

1.4.COMPORTEMENT DU PFSA LSC EN RMN 19F DANS LE DMAC	207
2. SUIVI DU LIANT IONOMERE APRES VIEILLISSEMENT	210
2.1.IDENTIFICATION.....	210
2.2.QUANTIFICATION ET EVOLUTION DES SOLUTIONS DE MACERATION	215
2.2.1.MACERATION DES MEMBRANES	215
2.2.2.MACERATION DES GDE.....	217
2.3.PETITES MOLECULES FLUOREES	222
3. MACERATION VS DRX ET EXTRACTION SOXHLET : DISCUSSION.....	224

CONCLUSION GENERALE

p. 235-242

ANNEXES

p. 243-262

*ANNEXE 1 : ETUDE DU COMPORTEMENT STRUCTURALE DU IONOMERE DANS LES SOLUTIONS COMMERCIALES : DIFFRACTION RAYON-X.....*245

*ANNEXE 2 : ESTIMATION DES PARAMETRES DE SOLUBILITE DU NAFION®.....*253

INTRODUCTION GENERALE

AFIN d'atteindre les attentes du protocole de Kyoto, traité international signé le 11 décembre 1997 visant à réduire les gaz à effet de serre, de nouvelles sources d'énergies propres émergent au fil des années. En effet, l'enjeu écologique et l'épuisement des énergies fossiles sont des points qui à l'heure actuelle inquiètent l'ensemble de la société qui souhaite se tourner de plus en plus vers l'utilisation de nouvelles énergies dites propres. Parmi la multitude des technologies développées, l'une d'elles très prometteuse pour son très faible taux d'émission de polluants suscite de nombreuses études : il s'agit de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Les PEMFC sont intensivement étudiées du fait de leurs applications dans le domaine du transport, le domaine stationnaire et portable.

Cette pile à combustible PEMFC a la particularité de n'utiliser que des gaz non polluants et surtout de n'en émettre aucun. En effet, celle-ci ne produit que de l'eau et de la chaleur. Par conséquent, la course à la mise sur le marché de cette pile, autant dans le marché automobile que les marchés des groupes électrogènes, est à son plein régime. Mais les freins majeurs au développement et à la commercialisation de ces piles sont sa faible durée de vie et son coût. Ainsi, de nombreux industriels et chercheurs collaborent dans le but de comprendre les causes de cette faible durée de vie et en pallier les effets. L'ensemble de ces travaux a pointé un grand nombre de défaillances ayant lieu dans le cœur de pile nommé assemblage membrane électrode (AME). Cet AME, composé d'un électrolyte membranaire, de deux électrodes et de deux couches de diffusion des gaz, se dégrade au cours du fonctionnement de la pile, ce qui induit une perte de performance voir l'arrêt de la pile. La compréhension des dégradations qui se produisent au cours du vieillissement a permis de développer des solutions (nouvel géométrie de canaux, configuration de stack plus optimisée, nouveau catalyseur...) afin de pallier ces pertes de performances. Toutefois, la majeure partie de ces solutions restent des améliorations réalisées à l'échelle laboratoire dont la durabilité à long terme en système réelle n'a pas toujours été étudiée. Par ailleurs, certains éléments de l'AME ont encore aujourd'hui été très peu étudiés. On note parmi eux le liant ionomère présent dans les électrodes de l'AME pour lequel les mécanismes de dégradation ne sont pas encore établis.

Dans ce contexte, nous nous proposons donc d'étudier la dégradation de cette phase organique présente dans les électrodes et d'en comprendre les mécanismes. Cette thèse a été réalisée à l'Université de Savoie dans L'équipe des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI). Ce travail de recherche a été financé grâce au projet Oseo H2E.

Ce manuscrit s'articulera en trois parties.

Après une présentation du fonctionnement en pile et de ces différents constituants, nous focaliserons notre étude de l'état de l'art sur la dégradation de ces constituants et en particulier du liant ionomère présent dans les électrodes.

Dans un second temps, nous présenterons les échantillons et les différentes méthodes expérimentales utilisés dans ce travail de recherche.

Les travaux de caractérisation du ionomère feront l'objet d'une troisième partie décomposée en quatre chapitres. Nous aborderons dans un premier chapitre, les caractérisations du liant ionomère à l'état solide et les informations chimiques ou de structure qui seront accessibles. Etant données les limites de cette voie solide, nous aborderons les possibilités d'extraction du polymère par solvant. Préalablement à cette étude, nous réaliserons une quantification par RMN du fluor sur des solutions commerciales dans une grande gamme de concentrations qui fera l'objet du second chapitre rédigé sous la forme d'un article. Dans un troisième chapitre, nous mettrons en place une extraction par voie aqueuse et appliquerons la méthode de quantification RMN aux molécules hydrosolubles extraites. Enfin, dans un dernier chapitre, nous tenterons d'extraire la totalité du ionomère par un solvant, préalablement optimisé.

Nous terminerons ce travail par une proposition de mécanisme de dégradation du liant ionomère présent dans les électrodes.

✻ PARTIE I ✻

Bibliographie

CETTE première partie est destinée à synthétiser les travaux de la littérature permettant d'apporter de la compréhension aux dégradations des électrodes et de la membrane. Une bonne connaissance du fonctionnement et de la composition de la pile PEMFC ainsi qu'une étude approfondie des propriétés et des vieillissements de l'assemblage membrane électrode (AME) se révèlent importantes pour situer au mieux ce travail.

Cette étude bibliographique est structurée en trois parties :

- La première partie est dédiée au rappel du fonctionnement et de la conception de la pile PEMFC. Les différents éléments formant l'AME sont détaillés afin de mieux comprendre le fonctionnement des cœurs de pile.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude de la dégradation des électrodes (ou couches actives). Les quelques travaux concernant l'influence du ionomère des électrodes sur les performances de la pile seront également analysés.
- La troisième partie détaillera la dégradation chimique des membranes perfluorosulfonées (PFSA - PerFluoroSulfonic Acid) concernant les vieillissements *in-situ* et *ex-situ* ainsi que les mécanismes de dégradation proposés dans la littérature.

Cet état de l'art est donc spécifique du problème qui nous intéresse : la dégradation chimique de la membrane et du ionomère dans les cœurs de piles. De nombreuses revues ont été publiées concernant les mécanismes de dégradation [1, 2], la durabilité et la dégradation des éléments de l'AME [2-6], le polymère Nafion® [7], les électrodes (design, fabrication, mise en forme...) [8, 9], le support carboné [10, 11], les plaques bipolaires [12-15], les couches de diffusion des gaz [16] et l'ensemble des éléments de la PEMFC [17].

Cette première partie a pour principale vocation de décrire le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et de détailler le choix et les caractéristiques des composants de l'AME.

1. Introduction aux piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

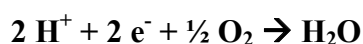
1.1. Fonctionnement de la pile PEMFC

La pile à combustible PEMFC, ou pile basse température (60-90°C), permet la conversion de l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. Le principe de fonctionnement de cette pile PEMFC ainsi que les réactions électrochimiques sont représentés sur la **Figure 1**. Le cœur de pile est alimenté d'un flux gazeux de dihydrogène (H₂) à l'anode et d'air ou de dioxygène (O₂) à la cathode. L'oxydation du H₂ à l'anode crée des protons qui sont véhiculés par la membrane jusqu'à la cathode, et des électrons qui seront collectés par un circuit externe **(a)**. À la cathode, les protons se recombinaient avec les électrons pour réduire l'O₂ **(b)**. Cette réaction d'oxydoréduction produit de l'eau et de la chaleur.

(a) oxydation du dihydrogène (anode) :



(b) réduction du dioxygène (cathode) :



(c) bilan réactionnel :

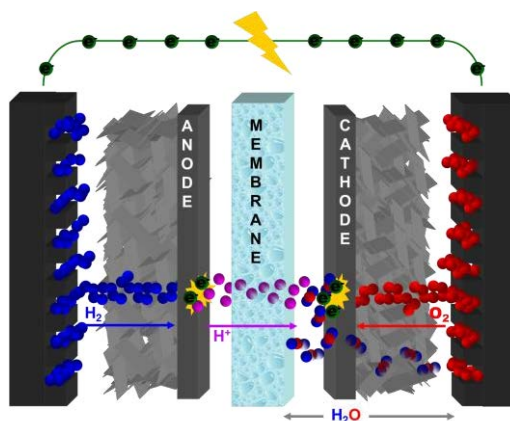
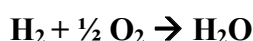


Figure 1. Principe de fonctionnement de la pile à combustible de type PEMFC.

Un générateur de type pile à combustible est un système complexe. Indépendamment des auxiliaires, la pile PEMFC est constituée d'un empilement d'éléments anode/électrolyte

solide/cathode appelé cœur de pile ou assemblage membrane électrode (AME). Cet empilement est contenu entre deux couches de diffusion des gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer) imprégnées d'une couche microporeuse (MPL pour MicroPorous Layer), comme schématisé en **Figure 2**. Ces couches GDL/MPL sont communément intégrées dans le terme AME. Cet empilement est piégé entre deux plaques bipolaires qui par un système de canaux assurent la distribution des gaz (H_2 et O_2), et la conduction des électrons. Ce regroupement forme l'unité répétitive appelée « cellule élémentaire » (**Figure 2**).

Ces cellules élémentaires sont ensuite associées en nombre variable en série, ou en parallèle, pour former une pile (« stack ») (**Figure 2**). La puissance du stack dépend de la surface et du nombre de cellules élémentaires, qui permet de moduler l'intensité ou la tension, et donc la puissance, du générateur.

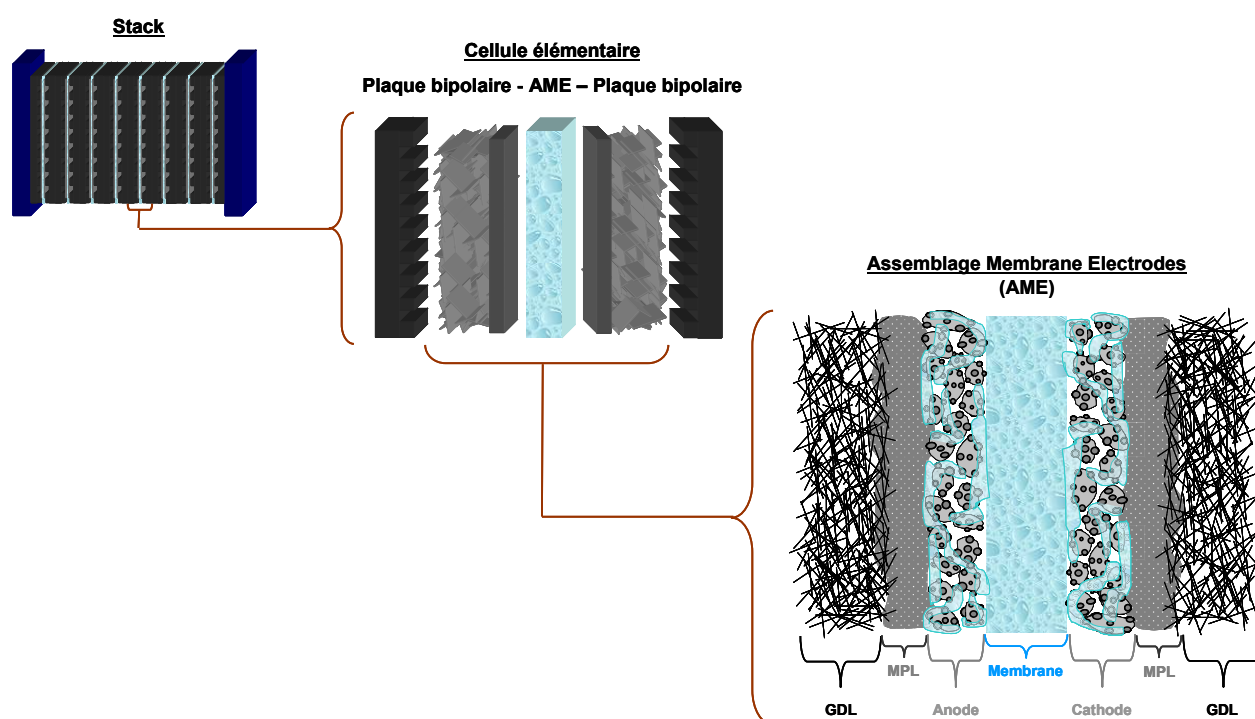


Figure 2. Représentation schématique du stack à l'assemblage membrane électrodes (AME)

1.2. Propriétés et caractéristiques des matériaux de la cellule élémentaire

Les différents éléments de la cellule élémentaire, des plaques bipolaires à l'électrolyte, possèdent des propriétés spécifiques pour permettre le fonctionnement du système. Ces dernières sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1.2.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires assurent, grâce à des canaux (~1 à 2mm de largeur et de hauteur), la distribution homogène des réactifs aux électrodes ainsi que l'évacuation des produits de réactions et des gaz n'ayant pas réagi. De plus, ces plaques bipolaires remplissent la fonction de collecteur de courant, de support mécanique de l'AME (mince et mécaniquement faible) et de séparateur de cellules élémentaires dans le stack [12, 13, 15].

Les plaques bipolaires commerciales peuvent se rencontrer sous trois grandes familles de matériaux [17]: les plaques en graphite [12-14], métalliques ou composites (carbone-carbone [14, 18, 19] ou carbone-polymère [14, 20-22]).

Les plaques bipolaires se différencient aussi par le type de géométrie de canaux qui peut affecter les performances de la pile, l'interaction avec l'AME, la distribution des gaz et la gestion de l'eau [23]. Parmi les plus connus, il existe des canaux intercalés, en serpentins ou en parallèles [15]. Les canaux en serpentins constituent la géométrie la plus fréquente [23] (**Figure 3**).

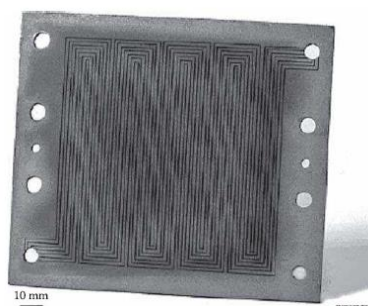


Figure 3. Plaque bipolaire composite carbone-carbone avec des canaux en serpentins [14].

1.2.2. Les couches de diffusion des gaz (GDL)

Les couches de diffusion des gaz (GDL pour Gaz Diffusion Layer) sont constituées d'un support carboné poreux, d'une épaisseur de 100 à 300 μm [24, 25], auquel est souvent ajouté un polymère hydrophobe (PTFE) afin d'empêcher le noyage des électrodes [9, 24, 25], c'est-à-dire de faciliter l'évacuation de l'eau. En addition au traitement hydrophobe des GDL,

une couche microporeuse (MPL pour microporous layer) est souvent placée à la surface des GDL afin d'améliorer le transport de l'eau et des électrons, et donc la performance de la pile [16, 24-28]. La nature poreuse des GDL permet la gestion de l'eau mais aussi la répartition homogène des gaz aux électrodes. De plus, les GDL contribuent à la tenue mécanique de l'AME et assurent le transfert des électrons ainsi que l'évacuation de la chaleur produite au cours du fonctionnement [16].

1.2.2.1. Les supports poreux et l'agent hydrophobe

Les deux principaux supports poreux utilisés pour les GDL sont des milieux à base de fibres de carbones assemblées sous forme de « tissu » ou de « papier » [24, 25, 29, 30] (Figure 4).

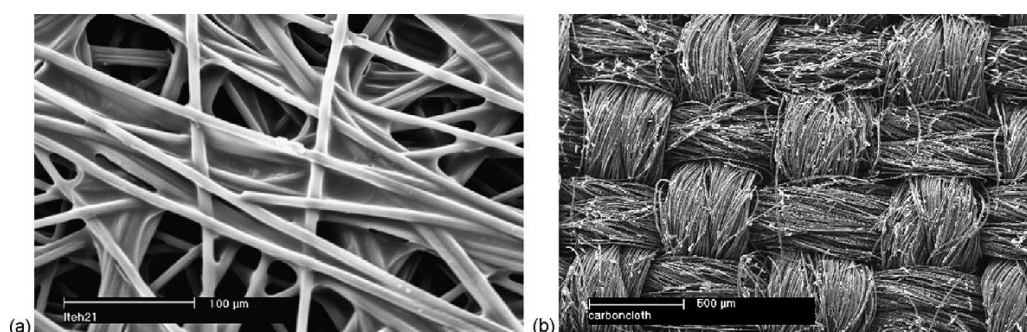


Figure 4. Clichés réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) (a) d'un papier de carbone et (b) d'un tissu de carbone [30].

Ralp et *al.* [31] ont mis en évidence que le tissu de carbone possède de meilleures performances que le papier de carbone, à densité de courant élevée ($>0.5 \text{ A.cm}^{-2}$). De plus, Wang et *al.* [30] ont confirmé qu'en condition humide le papier de carbone qui possède une tortuosité élevée engendre une importante limitation du transport de masse. Néanmoins, en condition sèche le papier de carbone a l'avantage de garder une certaine quantité d'eau, ce qui améliore l'hydratation de la membrane [30]. Même si le tissu de carbone présente de meilleures performances, le papier de carbone reste étudié et utilisé pour son coût moindre et la facilité de dépôt de la MPL à sa surface [27].

Afin d'améliorer la gestion de l'eau et la distribution des gaz, l'utilisation de GDL traitée avec un agent hydrophobe (PTFE) est préférable. Cependant la quantité de PTFE utilisée doit être judicieusement choisie. Il a été mis en évidence un chargement optimal de PTFE d'environ 20%wt [9, 32, 33], permettant ainsi d'obtenir de meilleures performances à faibles et hautes densités de courant. La valeur de ce taux optimal dépend probablement des

conditions de fonctionnement et du type de système. Pour des taux élevés le PTFE comble les pores des GDL et isole les fibres de carbone, ce qui induit une diminution de la perméabilité des gaz, de l'évacuation de l'eau et de la conductivité électrique [25, 29, 33, 34].

1.2.2.2. La couche microporeuse : MPL

Outre le traitement hydrophobe des GDL, une couche microporeuse (MPL), composée de poudre de carbone et de PTFE, est ajoutée à la surface des GDL du côté des électrodes. Cette couche composée de pores de plus petites tailles ($0.01-15\mu\text{m}$) que la GDL ($10-30\mu\text{m}$) améliore le transport de l'eau (comme illustré en **Figure 5**), des gaz et le contact électrique [27, 35, 36].

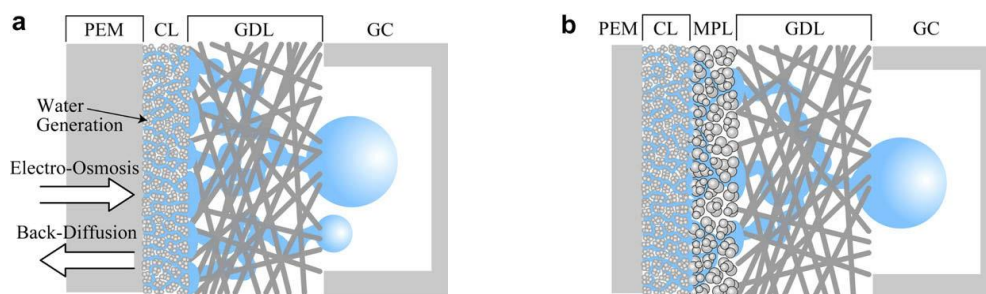


Figure 5. Représentation schématique d'une couche de diffusion des gaz (GDL) (a) sans et (b) avec couche microporeuse (MPL) [35]. PEM = membrane, CL = couche active (électrode), GC = canal de plaque bipolaire.

La MPL se différencie de la GDL par sa texture plus granuleuse et dense (**Figure 6**).

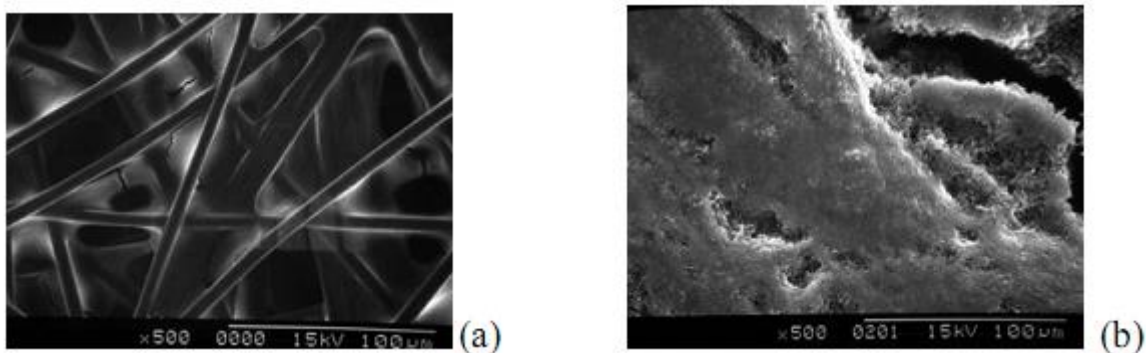


Figure 6. Clichés réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une GDL (a) sans MPL et (b) avec MPL [27].

Dans le cas de la MPL, un taux optimal de PTFE allant de 20-35%wt permet d'obtenir de meilleures performances en pile, principalement dans la région des hautes densités de courant ($>0.5 \text{ A.cm}^{-2}$) [26, 27, 34, 36]. Pour un chargement trop élevé de PTFE ou une épaisseur

élevée de MPL ($>90\mu\text{m}$ [27]) la perméabilité aux gaz, la conductivité et donc la performance de la pile diminuent [26, 27, 34, 36].

1.2.3. Les électrodes (ou couches actives)

Les électrodes, ou couches actives, d'une épaisseur d'environ $10\mu\text{m}$ sont le siège des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques [37].

Pour un fonctionnement optimal, il est indispensable que le conducteur électronique, le catalyseur et le conducteur protonique soient présents simultanément en un même site. Cette zone de rencontre est appelée « point triple » (Figure 7).

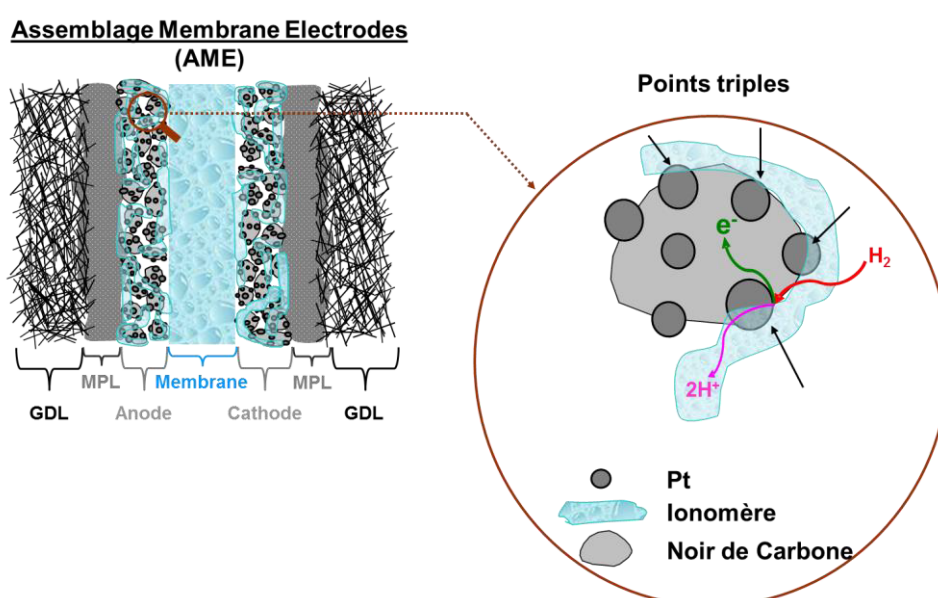


Figure 7. Zones de « points triples » à l'anode et schématisation du chemin des éléments nécessaire à la réaction électrochimique.

Les électrodes sont des matériaux composites poreux avec une large variété de compositions et de méthodes de fabrication [8, 9, 17, 28, 38, 39]. Celles-ci ont toutes en commun la présence d'un catalyseur et de carbone mais divergent sur la présence, ou non, d'un ionomère, de PTFE [8, 9, 40] et/ou d'additif porogène (ammonium carbonate, lithium carbonate, oxalate d'ammonium, poly(éthylène glycol)...) [8, 41, 42]. Malgré une grande diversité d'électrodes, deux types d'entre elles sont souvent rencontrées : « PTFE-bound » et « thin-film » [8, 43, 44]. La première consiste à former une suspension à base d'émulsion de PTFE et de poudre Pt/C qui est ensuite déposée sur la GDL. Une fois l'électrode séchée, un dépôt de solution de Nafion® est brossé à sa surface. L'électrode « thin-film » est, quant à elle, formée d'une encre composée d'une solution d'ionomère (le plus souvent du Nafion®) à

laquelle est incorporé du Pt/C (ou alliage de Pt/C). Il a été mis en avant que la méthode de « thin-film » possède une distribution plus uniforme de polymère, ce qui permet d'augmenter les zones actives de l'électrode et donc d'améliorer les performances [8, 43, 45, 46].

Pour ces raisons, l'électrode la plus couramment utilisée [8, 37] est l'électrode déposée par méthode « thin-film » formée par une encre composée :

- de nanoparticules de catalyseur permettant de catalyser les réactions électrochimiques,
- d'un support carboné qui joue à la fois le rôle de conducteur électronique et de support,
- d'un ionomère qui conduit les protons et favorise la cohésion mécanique de l'électrode.

1.2.3.1. L'ensemble catalyseur/support carboné

Le catalyseur de réaction communément utilisé est le platine. La morphologie et la dispersion du catalyseur doivent être impérativement optimisées dans le but d'augmenter sa surface spécifique. Ainsi, des nanoparticules de catalyseur sont dispersées sur un support carboné qui possède une grande surface spécifique. Afin d'accroître l'efficacité du catalyseur, et donc de réduire la fraction massique nécessaire, différents supports carbonés [10, 11, 47] et différentes méthodes de préparation (pulvérisation, imprégnation, aérosol...) [38, 48-50] ont été étudiés. Une multitude de supports carbonés dont les poudres, les microsphères, les gels, les nanotubes et les fibres de carbone ainsi que les nanodiamants ou diamants dopés, ont vu le jour [11]. Par ailleurs, de nouveaux supports non carbonés, tels que les microsphères de dioxyde de titane dopé par du niobium (Nb) [51] ou encore les supports à base de titane, zirconium sulfaté, d'oxyde de tungstène..., ont aussi été développés [10]. Néanmoins, la poudre de carbone reste le support le plus communément utilisé de par sa grande disponibilité et son faible coût [11].

Dans le cas des piles PEMFC, la forte sensibilité du platine au contaminant de type monoxyde de carbone (dès 100ppm à 80°C) [52] constitue une difficulté importante lorsque l'hydrogène utilisé est issu de reformages d'hydrocarbures. Afin de contourner ce problème de contamination au monoxyde de carbone (CO), la technique de reformage de combustible et le recours aux alliages de platine sont utilisés. La première méthode repose sur un reformage des combustibles qui permet de réduire la teneur en CO à des valeurs inférieures à 100ppm.

La deuxième technique consiste à utiliser des alliages binaires de type Pt-(Co, Ru, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, Sn...) [17, 24] ou tertiaires tels que Pt-Ru-(Mo, Al₄, Co, Cr...) [17].

De plus, une autre méthode a été développée afin de trouver une alternative à la sensibilité aux contaminants (CO, H₂S, NO_x...) et au coût élevé¹ du Pt. Il s'agit de l'élaboration de catalyseurs à métal non noble (MNN), qui se répartissent en cinq familles [24, 53] : MNN-macromolécules cycliques, MNN-Chalcogénure, MNN-polymère électroconducteur (Co-Polypyrrole [54]), MNN-nitride (Pd-Co nitride de carbone [55]) et MNN-carbone. Ces alternatives au platine et alliage de platine montrent de bonnes performances de la RRO (réaction de réduction de l'oxygène). Néanmoins, les questions de gestion de l'eau et les performances à long terme en fonctionnement en pile n'ont pas encore fait l'objet de recherches [53]. Les catalyseurs les plus communément utilisés en fonctionnement restent le Pt et ses alliages.

1.2.3.2. Le ionomère

Le ionomère présent dans les électrodes est un co-polymère thermoplastique qui possède un faible pourcentage de groupements ioniques (< 15% en mole des motifs de répétition). Ce ionomère joue le rôle de conducteur protonique mais aussi de liant, ce qui permet de donner un aspect tridimensionnel à l'électrode. Cela permet d'augmenter la dispersion du Pt tout en donnant une tenue mécanique à l'électrode.

1.2.3.2.1. Nature des ionomères

Les ionomères utilisés pour les piles PEMFC sont des acides perfluorosulfonés (PFSA). Ces acides sont composés d'un squelette hydrophobe de polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui possède des chaînes pendantes perfluorées terminées par un groupement sulfonique (SO₃H). Le principal ionomère perfluorosulfoné utilisé est le PFSA à longue chaîne latérale, ou « long side chain » (LSC), communément appelé Nafion® [9, 17, 38] (**Figure 8**).

¹ www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts/

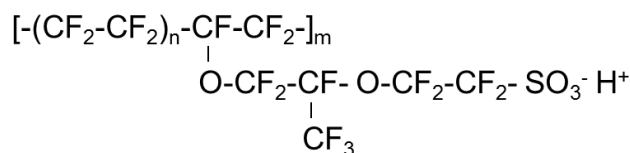


Figure 8. Structure chimique du PFSA LSC (ou Nafion®).

Toutefois, d'autres types d'ionomères ont émergé afin d'améliorer les performances en pile. On compte parmi eux les PFSA à chaîne latérale courte (ou « short side chain » (SSC)), connus sous le nom d'Aquivion® [56-58]. Ces PFSA SSC montreraient de meilleures performances que les PFSA LSC, en condition humide et faible température (60-80°C) dans le domaine des hautes densités de courant (>1.0 A.cm⁻²). L'amélioration apportée par les PFSA SSC, par rapport aux PFSA LSC, s'accroît en condition de fonctionnement à haute température (90-110°C) et faible taux d'humidité avec de meilleures performances dès 0.2-0.5 A.cm⁻². D'autres types de ionomères sont aussi étudiés comme alternative au PFSA tels que les polyétheréthercétones (Polyetheretherketone PEEK) sulfonés [41, 59, 60], les hydrocarbures sulfonés [61] et autres polymères sulfonés (poly(N-vinylcarbazole), polyaniline...) [10]. Malgré cette grande diversité d'ionomères développés, deux points majeurs n'ont pas ou peu été étudiés : les questions de gestion de l'eau et du comportement à long terme en fonctionnement. Le PFSA LSC (Nafion®) reste ainsi le ionomère le plus communément utilisé dans les électrodes de pile PEMFC au niveau industriel.

En addition du ionomère Nafion®, l'ajout de l'agent hydrophobe PTFE est parfois observé [9, 17]. Ünlü et *al.* [62] ainsi que Song et *al.* [63] mettent en évidence qu'un ajout de PTFE dans l'électrode, qui contient le ionomère Nafion®, améliore les performances de la cellule ainsi que la densité de puissance. Cette dernière n'est plus altérée quel que soit le taux d'humidité utilisé lors du fonctionnement. Néanmoins, Wilson et *al.* [64] tout comme Passalacqua et *al.* [65] avaient précédemment explicité que la présence de PTFE dans l'électrode n'est pas nécessaire. L'électrode ne contenant pas de PTFE présente de bonnes performances dans la mesure où une couche de diffusion composée de carbone et PTFE (c'est à dire une MPL) est introduite entre la GDL et l'électrode [9].

1.2.3.2.2. Influence du taux de chargement sur les performances de la cellule

Selon son taux en chargement, le ionomère Nafion® peut affecter les performances de la cellule en modifiant la perméabilité aux gaz, la conductivité protonique et l'optimisation des sites catalytiques.

En effet, l'augmentation du taux de chargement en Nafion® obstrue les pores de la couche active, ce qui a pour conséquence de diminuer le volume spécifique des pores [65-68]. Par conséquent, les voies d'accès des gaz sont réduites entraînant un appauvrissement en réactifs, ce qui affectera indéniablement l'activité électrochimique de l'électrode.

Il a été observé que l'ajout de Nafion®, jusqu'à un certain taux, améliore les performances de la cellule pour des conditions de fonctionnement à faible (60-80°C) [66-72] et haute températures (>80°C) [73]. Cette influence de la quantité du Nafion® sur les performances est nettement plus marquée pour les densités de courant élevées (>0.4-0.5 A.cm⁻²). Un exemple mettant en avant cette amélioration, par le suivi de la tension de cellule en fonction de la densité de courant à 70°C sous flux d'H₂/air, est représenté en **Figure 9**. Par ailleurs, l'influence du taux de chargement en Nafion® affecte plus sévèrement les performances de la cellule à très faible taux d'humidité [74].

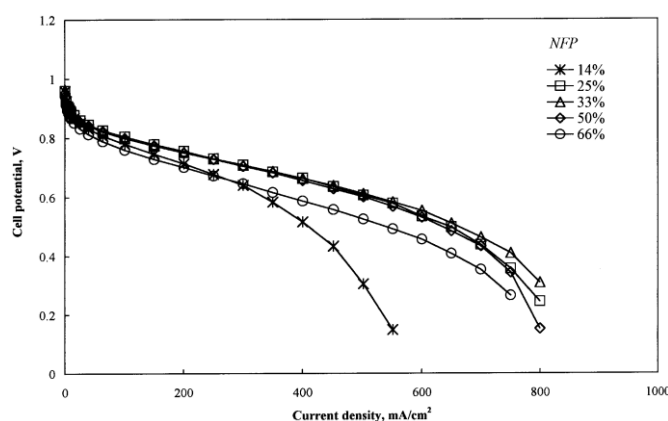


Figure 9. Tension de cellule en fonction de la densité de courant, à 70°C sous H₂/air, pour différent taux de chargement en Nafion®[66].

La surface électrochimiquement active (ECSA pour EleCtrochemical Surface Area) du Pt, quant à elle, augmente avec le chargement en Nafion® jusqu'à une valeur seuil [70-73]. La mesure de l'ECSA des phénomènes d'absorption/désorption du dihydrogène et du dioxygène est réalisée par voltampérométrie cyclique. L'ajout d'ionomère permet la formation d'un plus grand nombre de points triples et donc de sites électrochimiquement

actifs. Au-delà de la valeur seuil, la surface spécifique du catalyseur diminue (**Figure 10**). Le ionomère isole une partie de leur surface et empêche la diffusion des réactifs à la surface des catalyseurs [68, 70].

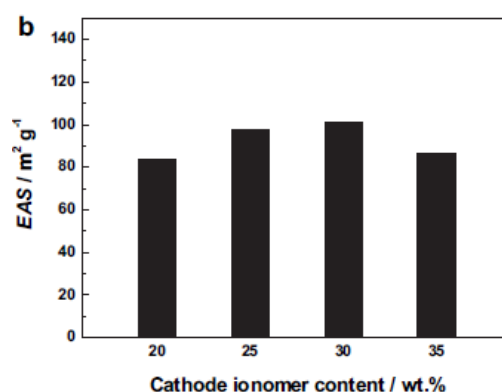


Figure 10. Surface électrochimiquement active (EAS ou ECSA pour Electrochemically active surface area) en fonction du taux de Nafion® dans l'électrode[70].

En conclusion, trois cas de figure peuvent se présenter :

- Si le **chargement** en Nafion® est **faible**, une excellente percolation du support carboné qui permettra une bonne conduction électronique sera obtenue tandis que la conduction protonique sera limitée. Une faible quantité de Nafion® engendre une diminution du nombre de point triple, ce qui diminue l'activité catalytique de l'électrode et donc les performances de la cellule.
- A **forte teneur** en Nafion®, une partie des catalyseurs est isolée du support carboné ce qui empêche la conduction électronique et diminue les points triples. Par conséquent, la surface spécifique du catalyseur n'est pas optimisée, ce qui induit une diminution des performances de la cellule. De plus, l'excès de Nafion® obstrue les pores de la couche active, ce qui gêne la diffusion des gaz. Par ailleurs, il est fortement envisagé qu'une teneur excessive en molécules d'eau soit piégée dans l'électrode à cause de la nature hydrophile du Nafion®.
- Pour un **chargement optimal** en Nafion®, le support carboné, le catalyseur et le ionomère forment un réseau interpénétré qui permet à la fois une bonne diffusion des gaz et une bonne conduction des électrons et des protons. Ce réseau interpénétré permet d'obtenir un nombre de point triple optimisé, ce qui donne lieu à une activité catalytique optimisée. Plusieurs travaux de recherche [8, 9, 66, 67, 70, 71, 73, 75] s'accordent à dire que le taux optimal en ionomère serait compris entre 25 et 35 %. Ce taux optimal en Nafion® est

étroitement lié à la quantité (mg/cm²) de platine [69, 72]. Antolini et *al.* [75] ont suggéré une équation empirique permettant de calculer le taux optimal de Nafion® (**Équation 1**).

$$\text{Taux optimal de Nafion®} \cong 56 \cdot \frac{L_{Pt}}{P_{Pt}}$$

Équation 1

avec L_{Pt} le taux de platine (mg/cm²) et P_{Pt} le pourcentage massique de Pt (%wt) dans l'ensemble Pt/C.

Il est important de noter que ce taux de chargement optimal concerne principalement la cathode. En effet, le taux de chargement optimal à l'anode peut être plus faible, de l'ordre de 15-25% [70, 76].

1.2.3.2.3. Influence de l'état de dispersion sur les performances de la cellule

La nature du solvant des dispersions de Nafion® utilisé pour former les électrodes et/ou l'ajout d'un traitement thermique avant le dépôt de l'encre (Nafion®/Pt/C), joue un rôle important sur la dispersion du polymère. De plus, il a été mis en évidence que les performances des électrodes sont influencées par le solvant de dispersion utilisé [44, 77-82] et la température de mise en solution du ionomère [76].

En effet, Kang et *al.* [76] ont montré qu'un prétraitement thermique de 80°C appliqué à une solution de Nafion® dans l'eau diminue la taille des agrégats présents à température ambiante, ce qui permet d'obtenir de meilleures performances. Cette observation est appuyée par les résultats de recherche de Yuan et *al.* [83] qui mettent en évidence une diminution de la taille des particules de l'encre catalytique lorsque la température de mise en solution augmente de 25 à 80°C. La proportion de petites particules (~100nm) augmente avec la température, ce qui donne une distribution uniforme dans l'électrode et une augmentation de l'ECSA. Tout cela induit donc de meilleures performances de cellule comme le montre la **Figure 11**.

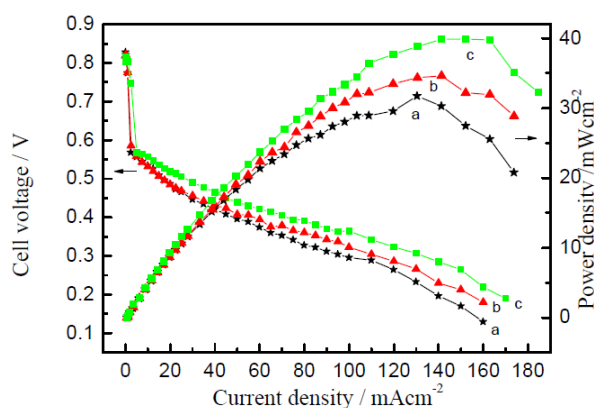


Figure 11. Tension de cellule et densité de puissance en fonction de la densité de courant de pile à combustible à méthanol direct (DMFC Direct Methanol Fuel Cell) avec une couche catalytique formée à partir d'une encre prétraitée à (a) 25°C, (b) 50°C et (c) 80°C [83].

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont étudié le comportement du Nafion® (viscosité, rayon hydrodynamique, organisation...) en solution dans différents milieux : eau [84, 85], alcool (ethanol, isopropanol...) [84], eau/alcool [76, 86-90], diméthylacétamide (DMAc) [88, 91], N-méthylformamide (NMF) [84, 88], diméthylformamide (DMF) [88, 89, 91, 92]... Il a été clairement mis en évidence que la dispersion du Nafion® varie selon le solvant utilisé. Uchida et *al.* [44] ont classé le comportement du PFSA selon la constante diélectrique (ϵ) des solvants en trois catégories :

- les solvants dont $\epsilon < 3$: le PFSA précipite.
- les solvants dont $3 < \epsilon < 10$: le PFSA forme un colloïde avec le solvant.
- les solvants dont $\epsilon > 10$: le PFSA forme une solution avec le solvant.

Effectivement, un certain nombre de publications indiquent que les solvants eau/isopropanol [78], éthylène glycol [79] et glycérol [82], conduisent à de meilleures performances que les solutions dans l'eau. Jung et *al.* [77] ont montré qu'une électrode formée par une encre à base de DMAc possède de meilleures performances (tension de cellule et densité de puissance) que celle à base d'isopropanol après 5 jours (**Figure 12**) et 30 jours de fonctionnement à 30°C. L'électrode à base de DMAc permet une meilleure adhésion à la membrane et reste stable après plusieurs heures de fonctionnement (720h).

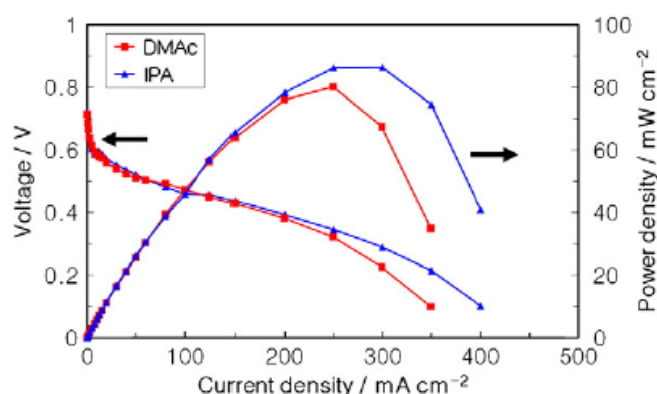


Figure 12. Tension de cellule et densité de puissance en fonction de la densité de courant pour des électrodes formées avec une solution contenant de l'isopropanol (IPA) ou du diméthylacétamide (DMAc) après 5j de fonctionnement à 30°C [77].

Uchida et *al.* [44] ont, quant à eux, observé l'obtention de meilleures performances pour l'acétate de butyle par comparaison à l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane et l'acide acétique sans pour autant expliquer ce résultat.

Dans le cas de mélange de solvant, Fernandez et *al.* [81] relient l'amélioration des performances à la constante diélectrique des mélanges (**Figure 13**). La **Figure 13** représente la densité de puissance surfacique en fonction des constantes diélectriques des mélanges de solvants utilisés pour la mise en œuvre des électrodes de l'AME. On note clairement une augmentation de la densité de puissance surfacique lorsque la constante diélectrique diminue. La formation de dispersion colloïdale favorise la formation d'une électrode poreuse contenant une bonne dispersion du ionomère, ce qui permet d'obtenir de bonnes performances.

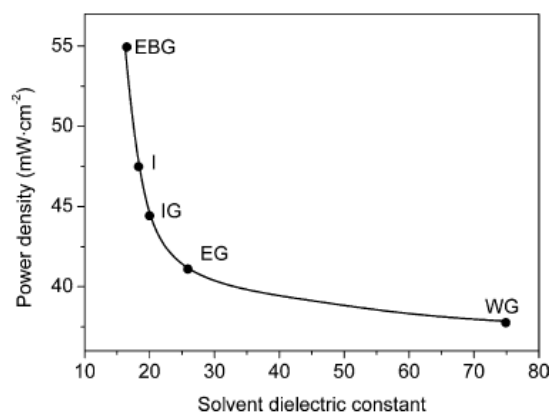


Figure 13. Variation de la densité de puissance surfacique en fonction de la constante diélectrique du solvant utilisé pour l'encre d'électrode. EBG : éthanol/acétate de butyle/glycérol(15 :40 :15), I : isopropanol, IG : isopropanol/glycérol(85 :15), EG : éthanol/glycérol(85 :15) et WG : eau/glycérol(85 :15) [81].

L'ensemble de ces études montre sans équivoque que les performances de l'électrode sont intimement liées :

- au taux de chargement en Nafion® dont l'optimum est de 25-35%.
- à la dispersion du Nafion® qui est définie par la nature du solvant (c'est à dire sa constante diélectrique) et la température utilisées pour former l'électrode.

1.2.4. La membrane

La membrane est un polymère thermoplastique faisant partie de la famille des ionomères, tout comme le liant polymère présent dans les électrodes. La membrane utilisée dans les cellules élémentaires doit répondre à plusieurs critères. Elle doit :

- posséder une bonne conductivité protonique (d'au moins $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) afin d'assurer le transfert des protons de l'anode à la cathode en limitant les pertes thermiques.
- détenir de bonnes propriétés barrières aux gaz et être un bon isolant électronique afin de limiter les pertes de rendement dues à la diffusion des réactifs gazeux et aux courts circuits.
- être mécaniquement et chimiquement stable pour résister aux contraintes mécaniques et aux éventuelles dégradations chimiques.
- faible coût.

Ces membranes ionomères sont caractérisées principalement par leur épaisseur (20-200 μm) et leur masse équivalente (EW - Equivalent Weight). Cette masse équivalente correspond à la quantité de polymère nécessaire pour neutraliser une base équivalente. Elle est directement reliée à la capacité d'échange ionique (IEC pour Ion Exchange Capacity), exprimée en milliéquivalents par gramme de matière sèche (meq.g^{-1}), par la relation suivante :

$$EW = \frac{1000}{IEC}$$

Équation 2

Du fait de leur grande stabilité chimique dans le domaine de température de fonctionnement des PEMFC (60-90°C), les polymères perfluorosulfonés dérivés du PTFE sont les membranes de référence des PEMFC. Ces ionomères sont constitués d'un squelette hydrophobe PTFE composé de chaînes pendantes perfluorées terminées par un groupement sulfoniques $-\text{SO}_3\text{H}$. Une multitude de membranes commerciales perfluorosulfonées ont été

développées pour les piles à combustible de type PEMFC et/ou DMFC (piles à combustible à méthanol direct). Ces différentes membranes peuvent être classifiées en six grandes familles :

- les membranes simples perfluorosulfonées (PFSA-PerFluoroSulfonic Acid), qui existent sous forme de chaîne longue (LSC tels que Nafion®, Fumapem®, Flemion® et Aciplex® [93, 94]), de chaîne courte (SSC tel que Aquivion®[95]) ou à longueur de chaîne intermédiaire (MSC tels que membrane 3M [96] et Asahi Kasei [97]). Leurs structures chimiques respectives sont illustrées en **Figure 14**.

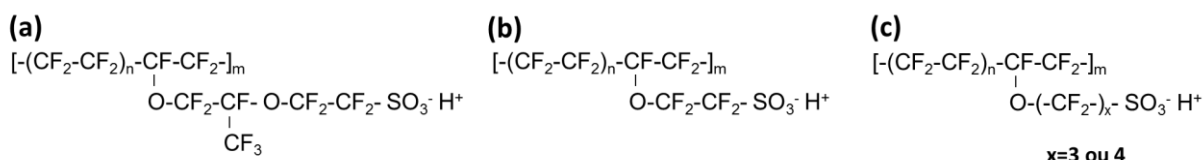


Figure 14. Structure chimique des membranes perfluorosulfonées (a) Nafion®, (b) Aquivion® et (c) de chaîne latérale intermédiaire (membrane 3M).

- les membranes PFSA renforcées d'une matrice poreuse ou d'un tissu fibrillaire de PTFE (Goreselect®[98], Nafion® XL [99, 100]) .
- les membranes PFSA à chaîne latérale à multi-acide (MASC - Multi Acid Side Chain) [96] telles que l'acide perfluoroimide sulfoné (PFIA), et des PFIA modifiés (**Figure 15**).

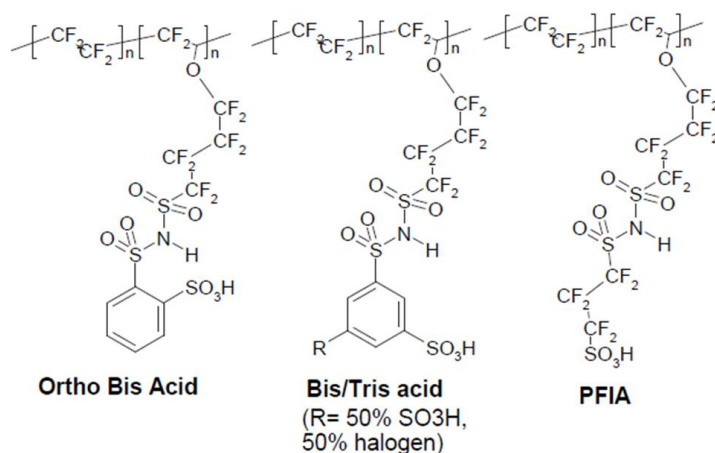


Figure 15. Structure chimique des membranes MASC du fournisseur 3M[96].

- les membranes de copolymère à base de fluorure de vinyldiéne (VDF) et hexafluoropropylène (HFP) [101, 102].
- les membranes perfluorosulfonées réticulées [103].

- les membranes composites à base de Nafion® et de particules d'oxydes inorganiques comme la membrane [Nafion/(M_xO_y)_n] avec (M = Titane, Zirconium, Hafnium, Tantale et Tungstène) [104-106].

Le coût élevé de ces polymères perfluorosulfonés ainsi que sa limitation en température ont amené plusieurs chercheurs à synthétiser de nouveaux polymères. On compte par exemple les membranes à base de polyimides (PI), les poly(étheréthercétone) (PEEK), poly(vinyl alcool) (PVA), polybenzimidazole ...[106-109].

Malgré cette grande diversité de membranes, les membranes perfluorosulfonées et en particulier les PFSA-LSC tel que le Nafion®, renforcée ou non, restent les plus utilisées dans les AME commerciales [7].

1.3. Procédés d'assemblage des cœurs de pile

Il est à noter qu'on distingue classiquement deux modes d'assemblage des AME : CCB (Catalyst Coated Backing), CCM (Catalyst Coated Membrane) [17, 43, 110].

Le procédé CCB consiste à déposer la couche active sur les couches de diffusion des gaz (GDL) pour ensuite presser ces GDE (GDL + Electrode) sur la membrane. Le procédé CCM, quant à lui, est réalisé en déposant tout d'abord la couche active directement sur la membrane ou par procédés « decal cast » (schématisé en **Figure 16**). Le « decal process » [38, 43, 63, 110] est le procédé par lequel l'électrode est formée sur un calque polymère (Kapton®, Teflon®, Papier aluminium) par dépôt de l'encre suivi d'une évaporation du solvant. Le calque est ensuite pressé à chaud sur la membrane, le côté électrode face à la membrane, puis le calque Teflon® est retiré par pelage.

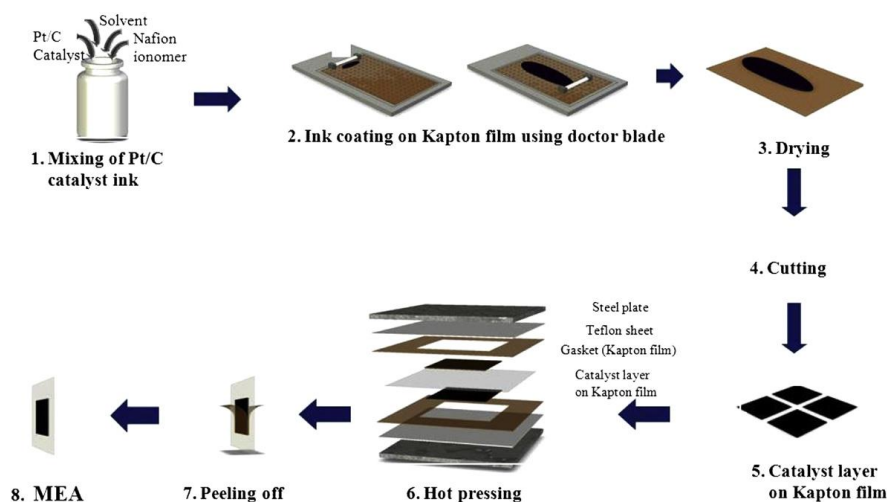


Figure 16. Procédés d'assemblage d'AME par méthode « decal process »[110].

Une fois l'électrode déposée sur la membrane les couches de diffusion sont ajoutées par pressage à chaud. L'étape de pressage, pour les procédés CCB et CCM, s'opère à température voisine de la transition vitreuse de la membrane afin de favoriser le contact aux interfaces (Figure 17).

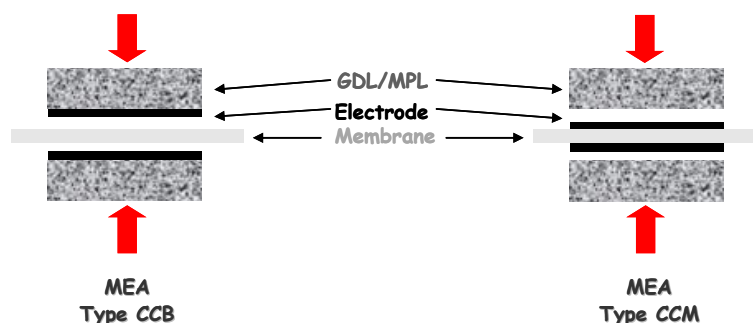


Figure 17. Procédés d'assemblage des AME : CCB (Catalyst Coated Backing) et CCM (Catalyst Coated Membrane).

Une étude comparative entre un AME formé par le procédé CCB et CCM a mis en évidence que l'AME obtenu par procédé CCM donne de meilleures performances. En effet, Tang et *al.* [111] ont étudié l'influence du procédé de mise en œuvre CCB et CCM en utilisant une encre d'électrode identique, c'est-à-dire avec les mêmes quantités de Pt, carbone et ionomère. Cette étude montre que l'AME formé par le procédé CCM met en évidence une surface active du catalyseur plus importante que l'AME CCB. De plus, la résistance de transfert de charge est quant à elle plus faible pour les AME CCM. Tout cela implique que l'AME CCM possède de meilleures performances, ce qui a été mis en évidence par la mesure de la tension de cellule et de la densité de puissance pour un fonctionnement sous H_2/O_2 et H_2/Air à température ambiante. Ainsi, le procédé CCM tend à être le procédé le plus utilisé pour la mise en forme des AME.

2. Détérioration des propriétés de cœurs de piles après fonctionnement

Après avoir présentés les différents constituants de la pile, leurs influences et les procédés d'assemblage des AME, les paragraphes suivants ont pour vocation de décrire les dégradations observées pour le catalyseur, le support carboné et le ionomère. Il est à noter que seule la dégradation du catalyseur Pt sera décrite. De plus, la dégradation du support carboné sera présentée de manière générale sans différencier les différents types de carbone utilisés dans les électrodes. En fin de chapitre, la dégradation chimique des membranes PFSA sera aussi présentée.

2.1. Mécanismes de vieillissements de l'électrode et conséquence sur la morphologie et les performances de la pile PEMFC.

Comme il a été vu précédemment, l'électrode est formée d'un ensemble de trois éléments : catalyseur (Pt), support carboné et ionomère. Ainsi, la dégradation de l'électrode devrait impliquer une évolution de chaque composant. Ces trois éléments étant intimement liés il est important d'étudier le comportement à long termes de l'ensemble du catalyseur, du support carboné et du ionomère.

2.1.1. Dégradation du catalyseur de réaction : Pt

La dégradation du catalyseur qui joue un rôle majeur dans les réactions électrochimiques engendre incontestablement une détérioration des performances de la pile. En effet, certains auteurs [112-114] ont observé des pertes de performances après fonctionnement (supérieur à quelques centaines d'heures) et les ont corrélé à la dégradation du catalyseur Pt.

Différents auteurs [112, 115-118] ont mis en évidence une diminution de la surface active du catalyseur (ECAS) après fonctionnement en pile. Par exemple Ahn *et al.* [115] ont montré, par voltampérométrie cyclique, que les pics d'adsorption et désorption de l'hydrogène (5-400 mV vs NHE) diminuent après 1800h de fonctionnement (**Figure 18**).

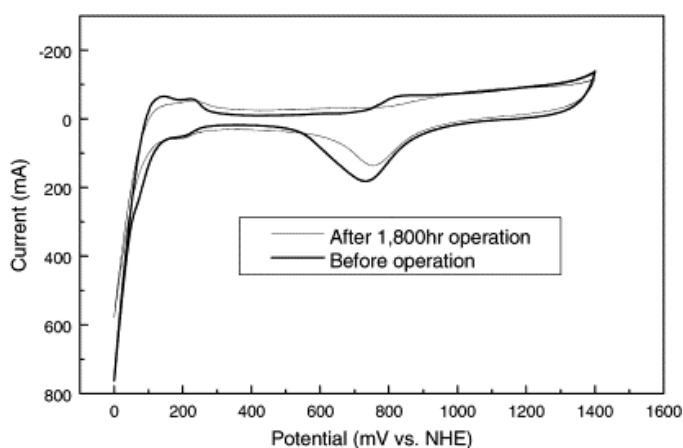


Figure 18. Courbe de voltampérométrie cyclique d'un ensemble de 40 cellules à 70°C[115].

Par ailleurs, il semblerait admis que cette diminution de l'ECSA soit plus sévère à la cathode qu'à l'anode [116, 117]. Cette forte dégradation à la cathode serait le résultat des conditions de fonctionnement (haut potentiel et pH acide en présence de dioxygène) qui favorisent la corrosion du Pt.

De plus, la contamination, l'oxydation, l'agglomération, la migration du catalyseur [2, 6, 119-121] ou la combinaison de plusieurs de ces phénomènes ont été identifiés comme des facteurs induisant ces diminutions d'ECSA et de performances. Nous allons donc développer ces différents mécanismes dans la suite de ces paragraphes.

2.1.1.1. Contamination du Pt

L'électrode est soumise à une multitude de contaminants ioniques et gazeux dont les origines sont diverses (impuretés présentes dans les gaz, produits de dégradation de la membrane, impuretés provenant de la fabrication des électrodes...).

Le Pt est très sensible aux impuretés ioniques (Cl^- , F^- , HSO_4^-) [2, 121, 122]. Par exemple, Schmidt et *al* [123] ont mis en évidence l'influence des ions : ClO_4^- , HSO_4^- et Cl^- qui diminuent l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, l'activité catalytique du Pt peut aussi être influencée par la présence de contaminants gazeux tels que le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et le dioxyde de soufre (SO_2). En effet, le gaz s'adsorbe à la surface du Pt bloquant ainsi sa surface active (ECSA). L'adsorption de ces gaz empêche les réactifs gazeux d'atteindre le Pt, ce qui engendre une diminution des performances de la cellule [52, 121, 122].

2.1.1.2. Passivation des nanoparticules de Pt

Pour de hauts potentiels de fonctionnement ($>0.85V_{\text{ERH}}$), un phénomène de passivation du catalyseur Pt a été observé [2, 119, 120]. A ces hauts potentiels le Pt, s'oxyde pour former des oxydes de platine tels que PtO et/ou Pt₂O. Ahn et *al.* [115] ont détecté par analyse élémentaire la présence d'oxygène dans les électrodes après 1800h de fonctionnement. La corrélation de la présence d'oxygène et de Pt leurs a permis de conclure à l'existence d'oxyde de Pt à la cathode. Par ailleurs, Wang et *al.* [116] ont aussi mis en évidence la présence d'oxyde de PtO et Pt₂O aux deux électrodes par spectroscopie photoélectronique X (XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy). La quantité d'oxyde de platine (Pt(II) et Pt(IV)) augmente après 2250h de fonctionnement en cellule à 45°C, surtout pour le Pt₂O. En effet, la proportion en Pt₂O augmente de 10.4% à la cathode et 6.8% à l'anode. Cette passivation du catalyseur empêche l'adsorption des gaz à la surface du Pt, ce qui génère une diminution des surfaces spécifiques et donc une diminution des performances de l'électrode.

2.1.1.3. Croissance des catalyseurs Pt

De nombreuses études [2, 5, 112-114, 117, 121, 124, 125] ont mis en avant une augmentation de la taille des particules de platine et/ou une perte de contact avec le support carboné en cours fonctionnement. Cette croissance des nanoparticules de Pt induit une diminution des surfaces spécifiques et une diminution des points triples, ce qui par conséquent détériore les performances de la pile [3].

Deux hypothèses concernant l'origine de cette agglomération sont généralement proposées [2, 119, 121] : le mécanisme de coalescence et le mécanisme de mûrissement d'Ostwald (« Ostwald ripening »). Le mécanisme de coalescence a lieu lorsque deux molécules à proximité s'agglomèrent pour former une particule de plus grande taille. Cette coalescence est régie par le principe de minimisation de l'énergie de surface. Le mûrissement d'Ostwald implique une dissolution du platine qui ensuite diffuse pour aller se re-déposer sur des particules de plus grande taille. La dissolution du Pt est dépendante du potentiel utilisé et du mode de sollicitation (température, pH, potentiel, cyclage en potentiel...) [2, 119].

Ferreira et *al.* [124] ont explicité la présence d'une hétérogénéité de vieillissement au sein de la cathode. L'agglomération des particules est plus marquée dans les zones proches de la membrane que dans les zones proches de la GDL/MPL (**Figure 19**).

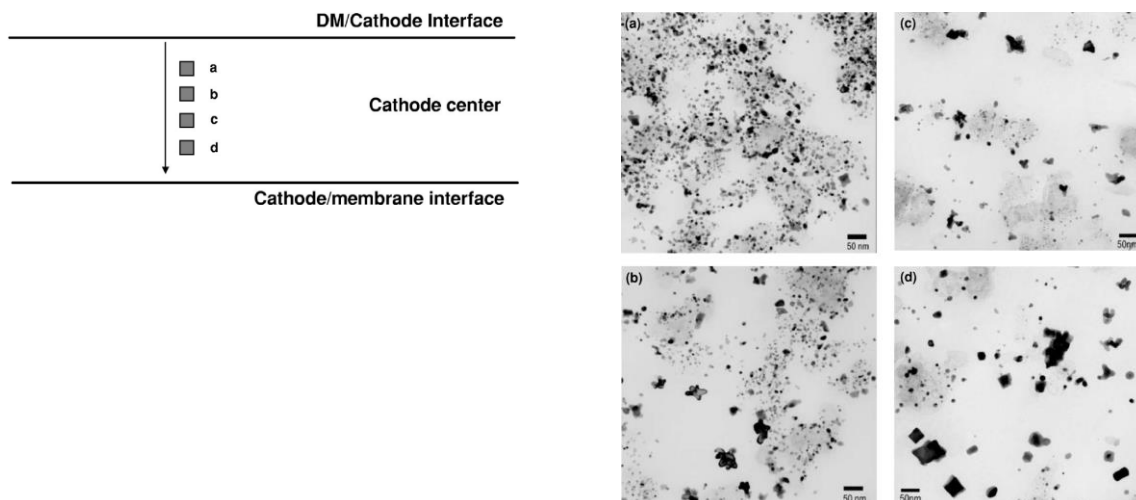


Figure 19. Schéma des localisations des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) pris sur la coupe transversale d'une cathode après fonctionnement (gauche). Clichés de microscopie MET correspondants (droite). [124]

2.1.1.4. Dissolution et migration des nanoparticules dans la membrane : bande de Pt

La migration du Pt à l'intérieur de la membrane ou à l'interface membrane/couche active a été souvent observée. Cette migration conduit à une perte de Pt et donc une diminution des sites actifs à l'électrode. Cette perte de particule de Pt a été mise en évidence par la détection de Pt dans la membrane. En effet, plusieurs travaux [3, 113, 117, 118, 124, 126-128] ont mis en évidence une concentration élevée de platine dans la membrane et à l'interface membrane/électrode après seulement quelques heures d'opération. Cette concentration de particules de Pt conduit, à terme, à la formation d'une bande de particules de Pt au sein de la membrane.

La présence d'agglomérats de Pt dans la membrane et/ou son interface provient de la dissolution du platine présent dans la cathode [129] qui migre sous sa forme ionique dans la membrane. Une fois dans la membrane, les ions de Pt sont réduits par H_2 provenant de l'anode (« crossover ») et précipité sous forme de Pt métallique [130].

La morphologie et la distance à laquelle se forme la bande de Pt dépendent des conditions de fonctionnement en pile (température, pression partiel des gaz, potentiel...) [129] comme schématisé en **Figure 20**.

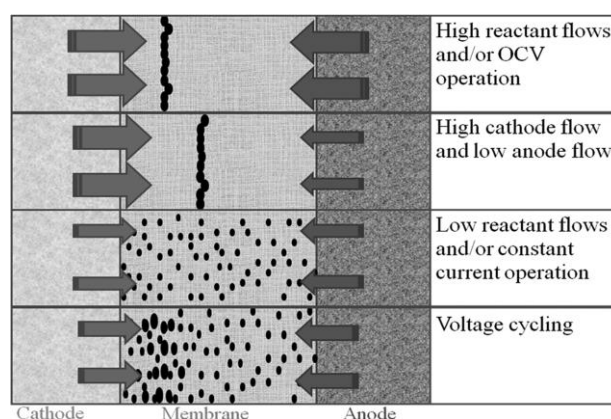


Figure 20. Représentation schématique de la taille et dispersion du Pt dans la membrane sous différentes conditions d'opération (de haut en bas) : flux de gaz élevé et/ou en OCV, flux de gaz à la cathode supérieur à celui de l'anode, faible flux de gaz et/ou fonctionnement à courant constant, cyclage en courant. [6] adapté de [129]

2.1.2. Corrosion du support carboné

Au cours du fonctionnement de la pile, le support carboné est aussi sujet à la dégradation [3-5, 120].

D'un point de vue thermodynamique, le carbone est électrochimiquement oxydé en dioxyde de carbone (CO_2) au potentiel de $0.207 V_{\text{ESH}}$. Cependant cette réaction est cinétiquement lente. L'oxydation du carbone peut tout de même se produire dans les conditions de haut potentiel d'oxydation ($0.6-1.2V_{\text{ESH}}$), de températures élevées ($50-90^\circ\text{C}$), de taux d'humidité élevé et de faible pH (<1), ce qui correspond au fonctionnement des cathodes de PEMFC dans certaines conditions. En effet, plusieurs publications indiquent la présence de CO_2 à des potentiels supérieurs à $1.1V_{\text{ESH}}$ [131-133] et inférieur à $0.2 V_{\text{ESH}}$ [132]. La première observation correspond à l'oxydation électrochimique du carbone due au haut potentiel. La seconde a été attribuée à une oxydation chimique du carbone par le peroxyde d'hydrogène. Le taux d'émission de CO_2 , et donc le taux de corrosion, montre une dépendance à la température et au taux d'humidité [131, 132]. Lorsque la température ou le taux d'humidité est augmenté, la quantité de CO_2 émise et donc la corrosion du carbone augmente.

Par ailleurs, il a été montré [4, 131, 132] que l'oxydation du carbone est catalysée par le Pt. En présence de Pt, l'émission de CO_2 se produit plus sévèrement au potentiel $> 1.1 V_{\text{ESH}}$ et apparaît à des potentiels plus faibles de $0.4-0.6 V_{\text{ESH}}$. La quantité de CO_2 émise augmente avec la quantité de Pt dans l'électrode. De plus, l'énergie d'activation apparente pour produire le CO_2 diminue en présence de Pt [131].

La corrosion du carbone à l'anode, et plus sévèrement à la cathode, est par ailleurs confirmée par la détection d'oxygène (C-O, C=O) à la surface de l'électrode [116, 134, 135] et par l'augmentation de l'hydrophilie du support carboné [134], après fonctionnement. Parry et *al.* [136] ont mis en évidence une hétérogénéité de corrosion du carbone. En effet, la cathode est plus dégradée en zone d'entrée que de sortie d'air.

L'oxydation du carbone entraîne plusieurs conséquences :

- elle affaiblit l'interaction entre carbone et Pt, ce qui favorise le détachement du Pt qui s'agglomère (coalescence et/ou mûrissement d'Ostwald) [135]. Cela entraîne la diminution de l'ECSA, ce qui induit des pertes de performances [5, 135].
- elle entraîne un affaissement de l'électrode visible par la diminution de son épaisseur [117, 128].

2.1.3. Dégradation du ionomère dans les électrodes

La dégradation du ionomère a été relativement peu étudiée au regard des mécanismes précédemment cités.

Danerol et *al.* [128] ont mis en évidence une modification structurale du ionomère après 1397h de fonctionnement à 60°C sur site, par analyse diffraction rayon X (DRX). La **Figure 21** représente l'analyse DRX de membranes extraites d'un AME CCM à l'état neuf et ayant fonctionné 1397h sur site. Les auteurs observent une modification du spectre DRX avant et après fonctionnement. Cette modification a été interprétée comme l'augmentation de l'organisation du ionomère présent dans les électrodes.

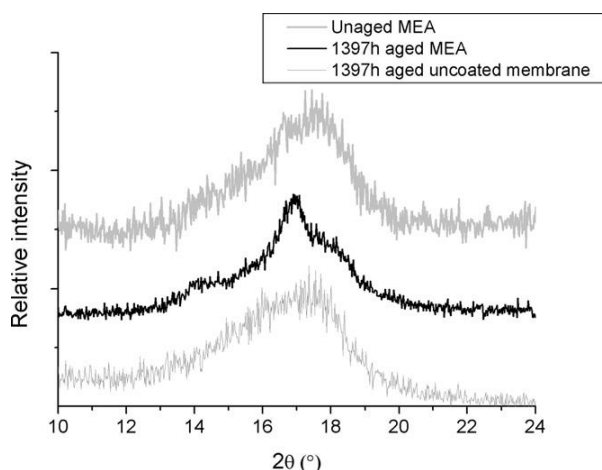


Figure 21. Diffractogramme DRX d'une membrane neuve recouverte de ses électrodes (en haut), d'une membrane vieillie 1397h : (au milieu) recouverte et (en bas) découverte de ses électrodes [128].

Par ailleurs, des mesures en monocellule ont permis d'accélérer les conditions de fonctionnement de la pile pour mettre en avant la dégradation du liant ionomère. Zhang et al. [137] ainsi que Parry et al. [136] ont explicité une diminution des liaisons de type CF_3 , CF_2 , CF (exemple **Figure 22**) et une diminution de l'élément soufre S, par spectroscopie XPS. Parry et al. [136] ont évalué une perte de 13.2% d'ionomère après 550h de cycle de courant (0.108A.cm^{-2} et 0.540A.cm^{-2} de 30 minutes chacun).

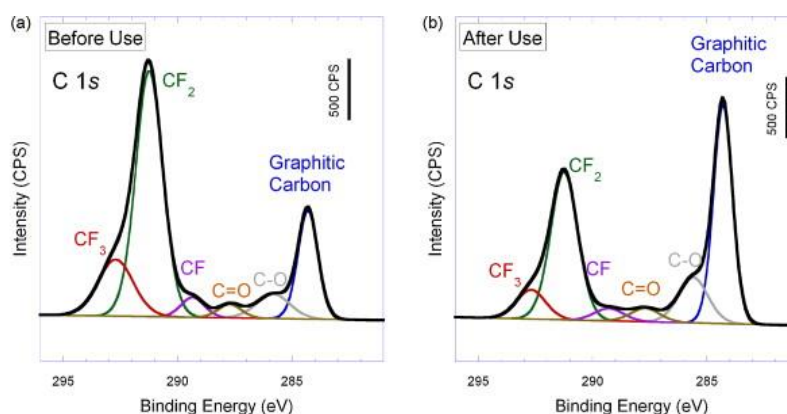


Figure 22. Spectre XPS de l'élément carbone d'une cathode avant (a) et après (b) vieillissement [137]

Par ailleurs, Aoki et al. [138] ont détecté l'émission d'ions fluorures (F^-) qui résulte du produit de dégradation HF des électrodes après une vingtaine d'heures de fonctionnement en conditions accélérées d'un AME sans membrane. L'émission de F^- dépend de la nature des gaz et du taux d'humidité relative.

De plus, la dégradation du ionomère a aussi été suivi par microscopie électronique en transmission (MET). Borup et al. [139] concluent sur une décomposition du ionomère et une réorganisation structurale après vieillissement mis en évidence par MET. Néanmoins, il est important de noter que la visualisation du ionomère par MET n'est pas évidente.

Ainsi, le peu de publications sur la dégradation du ionomère des électrodes montre que ce ionomère subit une dégradation chimique et une réorganisation structurale mais aucun mécanisme de dégradation n'a été proposé à ce jour malgré les répercussions du ionomère sur les propriétés de l'AME. Etant donné que le ionomère présente une structure chimique identique à celle des membranes, il semble à ce stade important de détailler le mécanisme de dégradation de la membrane.

3. Dégradation chimique de la membrane PFSA

La dégradation chimique de la membrane a été clairement identifiée lors du fonctionnement de la pile à combustible [1, 140]. Plusieurs auteurs ont travaillé à comprendre les mécanismes de dégradation de la membrane PFSA dans le but de développer des stratégies pour empêcher ou freiner ces dégradations. Différentes analyses et tests de vieillissement ont été réalisés afin d'identifier la dégradation et afin d'accélérer les conditions de dégradation de l'AME. Deux modes de vieillissement sont décrits dans la littérature : le vieillissement *in-situ* et *ex-situ*.

Le vieillissement *in-situ* consiste à réaliser des tests (en monocellule ou en stack) en variant les conditions de fonctionnement tels que : température, humidité relative, fonctionnement en circuit ouvert (OCV), cyclage (potentiel, humidité, température), démarrage/arrêt.

Le test de dégradation *ex-situ* repose sur l'exposition de la membrane PFSA au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Dans la suite de cette synthèse bibliographique, on s'attachera à différencier les observations résultants de ces deux types de vieillissement.

3.1. Modifications chimiques observées après vieillissement in-situ.

Différents produits de dégradation ont été détectés dans l'eau formée au cours du fonctionnement de la pile. Le produit de dégradation le plus connu est l'ion fluorure F^- [138, 141-145]. L'ion sulfate SO_4^{2-} a aussi été détecté par chromatographie ionique [143-146]. L'analyse des eaux de pile et des solutions d'extraction aqueuses d'AME vieillis, par spectroscopie RMN ^{19}F et de masse et chromatographie ionique, ont permis d'identifier différents acides carboxyliques représentés en **Tableau 1** [143, 144, 147]. De plus, la formation des radicaux HO^\bullet , HOO^\bullet et H^\bullet a été établie par résonance paramagnétique électronique (RPE) lors du fonctionnement de la pile [148, 149].

L'ion fluorure F^- est l'un des produits de dégradation les plus suivis. Le taux d'émission d'ions F^- (FER pour Fluoride Emission Rate) dépend de la nature du gaz utilisé [138, 142, 150] et diminue lorsque la densité de courant augmente [150] (**Figure 23**). Mittal et al. [141] ont détecté, de leur côté, un taux FER deux fois plus important lorsque le contre-ion du groupement sulfonate est un proton par comparaison aux contre-ions Na^+ , Li^+ et Cs^+ .

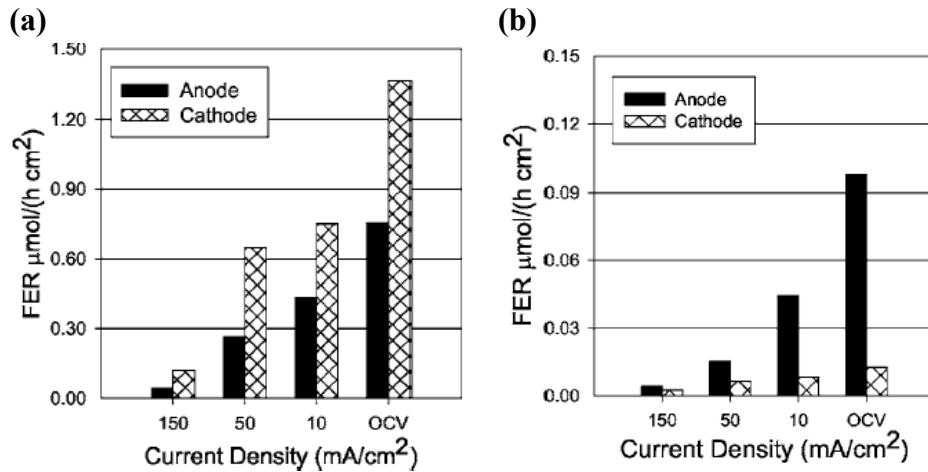


Figure 23. Taux d'émission d'ions fluorure F^- (FER pour Fluoride Emission Rate) d'une cellule contenant une membrane Nafion 117 membrane testée à 80°C , 50% RH, sous (a) H_2 / O_2 ou (b) $\text{H}_2 + 5\% \text{ air bleed} / \text{H}_2$ à un débit de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ en fonction de la densité de courant [150]

La dégradation chimique des PFSA LSC a également été mise en évidence par microscopie IRTF et Raman. En effet, Endoh *et al.* [151] ont mesuré la présence de groupement carboxyle dans l'épaisseur de la membrane d'un AME ayant fonctionné 200h à 90°C en OCV (Figure 24). La répartition de ces groupements est hétérogène. La concentration des groupements carboxyle est plus importante du côté de l'anode, ce qui signifie que la formation de radicaux est certainement plus importante à l'anode.

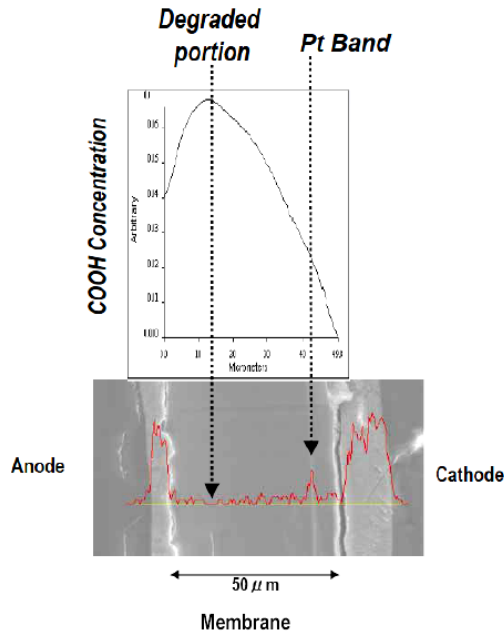


Figure 24. Profil de concentration des groupements acide carboxyle le long de la coupe d'une membrane ayant subi 200h d'OCV à 90°C [151].

Ces résultats ont été confirmés par Danilczuk et *al.* [152] qui mettent en évidence l'apparition de groupement C-H et C=O dans une zone proche de l'interface de l'anode d'une membrane Nafion® d'un AME ayant vieilli 180h en OCV (**Figure 25**).

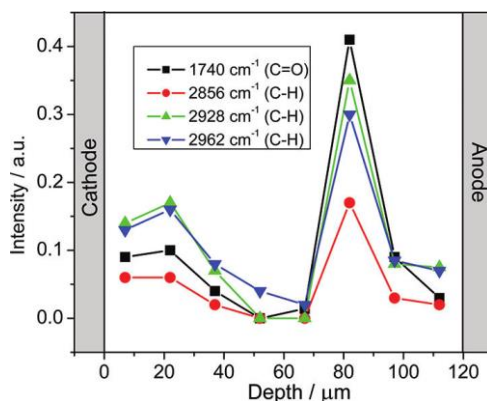


Figure 25. Variation d'intensité des pic d'absorption des groupements C-H et C=O en fonction de l'épaisseur de la membrane d'un AME ayant fonctionné 180h en OCV [152].

De plus, Xie et *al.* [153] ont aussi mis en évidence la formation de groupements carboxyles dans la membrane après fonctionnement en pile mais la mesure étant réalisée par spectroscopie IRTF il n'est pas possible de savoir si cette dégradation est localisée. Enfin, Holber et *al.* [154] ont, quant à eux, observé par spectroscopie Raman la diminution d'intensité des groupements attribués aux fonctions C-O-C, S-O, C-S par rapport à ceux des -CF₂-. Cela signifie donc que la dégradation de la membrane se fait au détriment de la chaîne latérale. Cette hypothèse est par ailleurs appuyée par Bas et *al.* [126] qui ont observé par spectroscopie RMN ¹⁹F une diminution du rapport de l'aire du groupement -CF- de la chaîne latérale par rapport à l'air du groupement -CF- de la chaîne principale.

Toutefois, ces dégradations chimiques apparaissent le plus souvent comme localisées au sein de la membrane. Par ailleurs, des divergences subsistent concernant une différence d'IEC avant et après vieillissement. En effet, certains auteurs [126] n'ont pas pu mettre en évidence une variation d'IEC alors que la diminution de l'épaisseur de la membrane était effective. Au contraire, d'autres auteurs [143, 155] ont observé une diminution d'IEC après fonctionnement en pile.

Il est par ailleurs important de noter que la présence du Pt dans la membrane peut jouer le rôle d'inhibiteur de dégradation chimique de la membrane. En effet, Aoki et *al.* [138] ont mis en avant qu'une membrane Nafion® contenant du Pt, préalablement introduit, relargue un taux FER plus faible qu'une membrane sans traitement Pt (**Figure 26**).

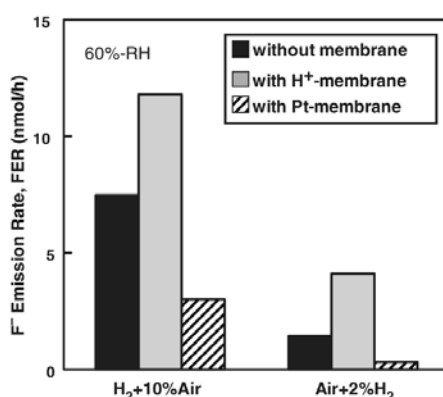


Figure 26. Taux d'émission d'ions F⁻ dans le cas d'AME (gris foncé) sans membrane, (gris claire) avec membrane Nafion® et (hachuré) avec membrane Nafion® contenant du platine à 60% de taux d'humidité et 80°C [138].

De plus, Endoh et al. [151] montrent que la portion de membrane au voisinage de la bande de Pt est la zone ayant subi la plus faible dégradation (**Figure 24**). Ces observations tendent à mettre en avant le rôle inhibiteur radicalaire du Pt qui permettrait une meilleure stabilité chimique de la membrane. En effet, comme le reporte Borup et al. dans leurs revue [2], Laconti et al. ont proposé un mécanisme de formation du peroxyde d'hydrogène faisant intervenir le Pt. Celui-ci par adsorption des radicaux HOO• forme le peroxyde d'hydrogène selon les mécanismes détaillés en **Figure 27**.

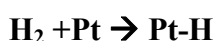


Figure 27. Mécanisme de la formation du peroxyde d'hydrogène à l'anode.

Néanmoins, ce rôle d'inhibiteur de radicaux qui permet la stabilité chimique de la membrane est contredite. Certaines études ont corrélié la présence de Pt dans la membrane à une forte dégradation de celle-ci. Ohma et al. [156] ont observé par microscopie Raman une très forte dégradation de la membrane au voisinage de la bande de Pt et la présence d'ions F⁻ dans les eaux de pile. Zhao et al. [157] ainsi que Ghassemzadeh et al. [158] ont étudié une membrane imprégnée de Pt et une membrane couverte d'une encre contenant du Pt par test *ex situ*. Ces tests leur ont permis de montrer que la présence de Pt dégrade chimiquement la membrane contrairement aux membranes sans Pt.

Ainsi, le rôle du Pt en tant que catalyseur de dégradation ou inhibiteur des radicaux n'est pas clairement établi.

L'ensemble de ces résultats et leurs diverses conditions de vieillissement (en stack, en monocellule, en condition standard ou accélérée) soulignent la difficulté de conclure sur la dégradation se produisant au cours du fonctionnement de la pile PEMFC.

3.2. Dégradation *ex-situ*: exposition au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Sur la base de la formation direct de radicaux, les dégradations dans des solutions d'H₂O₂ sont utilisées afin de reproduire l'environnement radicalaire de la pile à combustible et créer une dégradation accélérée dans le but de comprendre les mécanismes de dégradation chimique. L'initiation des radicaux dans le milieu peut être réalisée à l'aide d'ions métalliques dont le plus communément utilisé est le fer (test Fenton) [144, 146, 159-162] ou par photolyse à l'aide de rayons ultra-violets [163]. Par ailleurs, des méthodes de dégradation par exposition au peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse ont aussi été étudiées [154, 164, 165].

Les dégradations par peroxyde d'hydrogène (avec ou sans ions ferreux) ont, tout comme le vieillissement *in-situ*, mis en évidence la présence d'ions fluorures, d'ions sulfates et d'acide carboxylique résumés dans le **Tableau 1**. Delaney et *al.* [166] ont montré une augmentation significative des groupements –COOH par rapport aux groupements –CF₂ de la membrane par spectroscopie IR. Par cette même technique plusieurs études [146, 162, 167, 168] ont révélé l'apparition de nouvelles liaisons chimiques après vieillissement par spectroscopie IR à environ 2850-2920 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ et 870 cm⁻¹. Les deux premières bandes d'absorption sont respectivement assignées à la liaison –CH et –S=O. La bande d'absorption de la liaison –S=O peut être attribuée au groupement SO₂F ou SO₂-O-SO₂, ce qui suggère que des phénomènes de réticulation faisant intervenir les sulfonates se produisent. La bande d'absorption à 870 cm⁻¹, quant à elle, peut être reliée au fragment O-O ou Fe-O-Fe.

Tableau 1. Les principaux produits de dégradation de la membrane identifiés lors de vieillissement *ex-situ*.

Molécule ou groupement	Molécule détecté lors de :	
	Vieillissement <i>ex-situ</i>	Vieillissement <i>in-situ</i>
F ⁻	[146, 160-163, 167, 169]	[138, 141-145]
SO ₄ ²⁻	[146, 169]	[143, 145, 170-172]
HSO ₄ ⁻	[165]	non détecté
HOOC-CF ₂ -SO ₃ ⁻	[165]	non détecté
HOOC-CF ₂ -CF ₂ -COO ⁻	[165]	non détecté
CF ₃ -COO ⁻	[165]	[143]
HOOC-CF(CF ₃)-O-CF ₂ -CF ₂ -SO ₃ ⁻	[163, 165]	[143, 144, 147]

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie IR et RMN des solutions de peroxyde d'hydrogène après immersion des membranes a permis de détecter plusieurs groupements caractéristiques de la structure du PFSA. Les groupements -C=O, -S=O, -C-F observés par spectroscopie IR [161, 169] ont été identifiés comme les groupements -COOH, -SO₃⁻ et -CF-. La spectroscopie RMN ¹³C [161] révèle les groupements de type -CF_x (x=0-3) et C=O.

L'ensemble de ces produits de dégradation et liaisons chimiques mis en avant suggère qu'une attaque radicalaire se produit à la fois dans la chaîne principale et la chaîne latérale.

Il est difficile de comparer les phénomènes de dégradation obtenus en solution Fenton à ce qu'il pourrait se produire dans la pile. En effet, Kundu et *al.* [173] ont testé deux procédés de dégradation Fenton : l'immersion de la membrane dans une solution Fenton ou l'imprégnation de la membrane avec des Fe²⁺. Ces deux procédures ne montrent pas les mêmes morphologies de dégradations, de FER et de perte de masse. Le test Fenton fait apparaître une porosité et la formation de bulles évoluant en trous (**Figure 28**) [161, 169, 173, 174] ce qui n'a jamais été décrit en pile. Par ailleurs, Mu et *al.* [174] par l'étude de la dégradation d'une membrane dans une solution de H₂O₂ et d'une solution de H₂O₂/Fe²⁺ mettent en évidence que la dégradation est homogène dans un cas et inhomogène dans l'autre cas. La dégradation en pile peut donc être différente des observations réalisées lors de test Fenton.

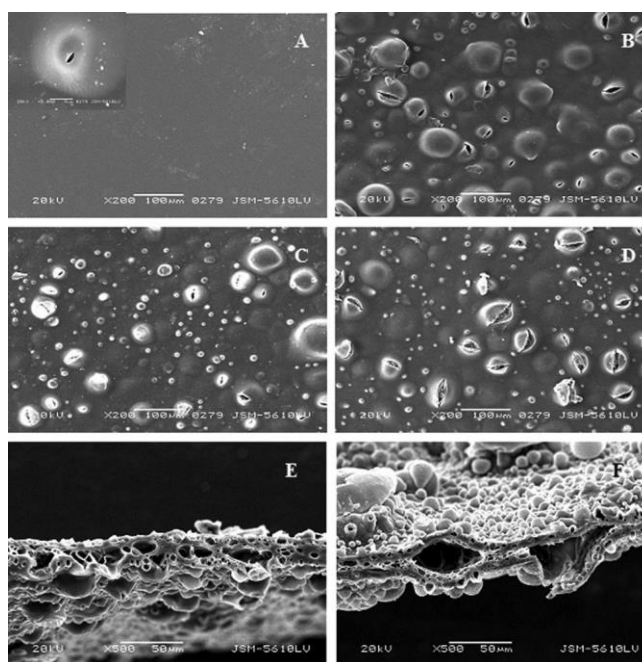


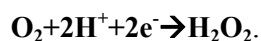
Figure 28. Clichés MEB de (A-D) la surface et (E,F) l'épaisseur d'une membrane Nafion® après (A) 50h, (B) 100h, (C) 200h, (D) 300h, (E) 50h et (F) 300h d'immersion dans une solution Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) [174].

Mais Healy et *al.* [144] ont, quant à eux, mis en avant la présence du produit de dégradation $\text{HOOC-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ par test Fenton. Or ce même fragment a aussi été identifié, par les même auteurs, dans les eaux de pile.

La pertinence des tests *ex-situ*, même s'ils demeurent largement utilisés pour estimer la durabilité des membranes et la compréhension des mécanismes de dégradations, peut être mise en doute. En effet, ces protocoles de dégradation *ex-situ* présupposent la non limitation de la première étape du processus de dégradation à savoir la formation de peroxyde d'hydrogène.

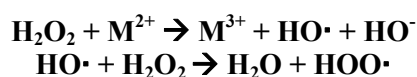
3.3. Mécanismes de dégradations proposés

Les différents mécanismes de dégradation de la membrane PFSA proposés sont de types radicalaires et reposent principalement sur des observations de vieillissement *ex-situ*. Le peroxyde d'hydrogène et les radicaux détectés lors du fonctionnement en pile ($\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ et $\text{H}\cdot$) se forment selon deux voies distinctes [175]. Une des voies consiste en une réduction incomplète de l'oxygène à la surface du platine dans la cathode, ce qui permet la formation de peroxyde d'hydrogène selon l'équation suivante:



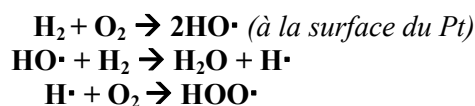
La perméation des gaz (communément appelé « crossover ») à travers la membrane entraîne la présence de dioxygène à l'anode où le faible potentiel rend la formation de peroxyde d'hydrogène possible [142].

Les radicaux sont ensuite formés par la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions métalliques (Fe^{2+} , Cu^{2+} ...) selon le mécanisme qui suit [1]:

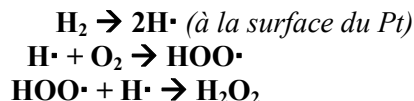


Ces ions métalliques peuvent provenir à la fois du liquide de refroidissement, de la corrosion des éléments de la pile et/ou de la cellule élémentaire [176].

La deuxième voie de formation des radicaux, ne faisant pas intervenir d'ions métalliques, fait l'objet de plusieurs propositions de mécanismes. En effet, un premier mécanisme consiste en la réaction simultanée des deux réactifs gazeux à la surface du catalyseur Pt [141, 158] selon les étapes suivantes :



Un second mécanisme [112, 149] est proposé avec les trois étapes suivantes :



L'origine de la formation de ces radicaux vient donc du « crossover » des gaz à travers la membrane et de la présence du Pt [141]. Ainsi, grâce au « crossover » des gaz, ces deux mécanismes de formation des radicaux peuvent avoir lieu à la fois à l'anode et à la cathode ou au sein de la membrane.

Plusieurs mécanismes de dégradation de la membrane sont à ce jour proposés dans la littérature. Un des mécanismes de dégradation de la membrane largement accepté est le mécanisme d'unzipping à travers les groupements acide carboxylique de fin de chaîne par attaque radicalaire du radical $\text{HO}\cdot$ [159, 177, 178] (**Figure 29**). Une fois amorcée, cette dégradation se propage le long de la chaîne polymère.

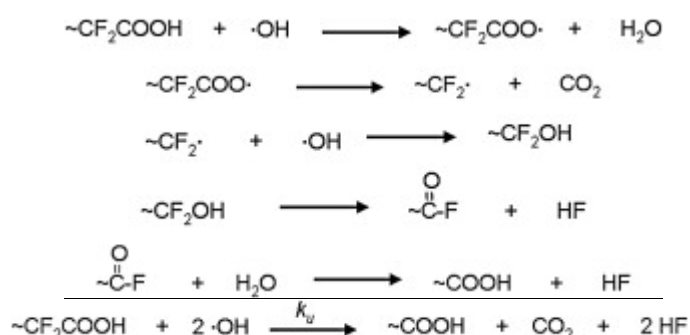


Figure 29. Mécanisme d'unzipping des membranes PFSA. [177, 178]

Ce mécanisme unzipping amorcé par la présence de groupement carboxylique a été appuyé par l'étude de Zhou et *al.* [163] qui démontre que la quantité d'ion fluorure augmente avec le nombre de groupement carboxylique –COOH en fin de chaîne polymère (**Figure 30**).

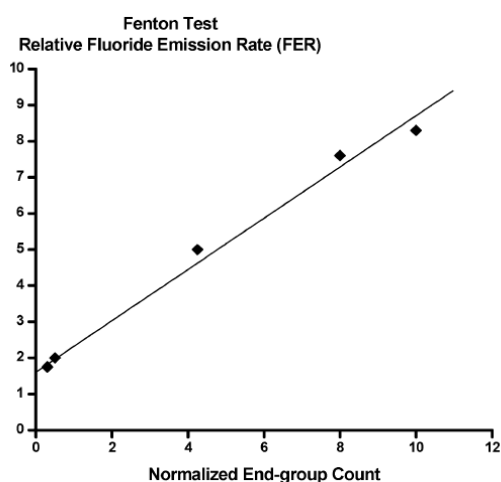


Figure 30. Taux d'émission d'ion fluorure en fonction du nombre de groupement carboxylique d'une membrane après dégradation Fenton.

La présence des chaînes latérales ne semble pas modifier le mécanisme de dégradation par unzipping (**Figure 31**). En effet, la dégradation de la chaîne latérale par ce mécanisme contribue à la formation de différents acides carboxyliques reportés dans le **Tableau 1**.

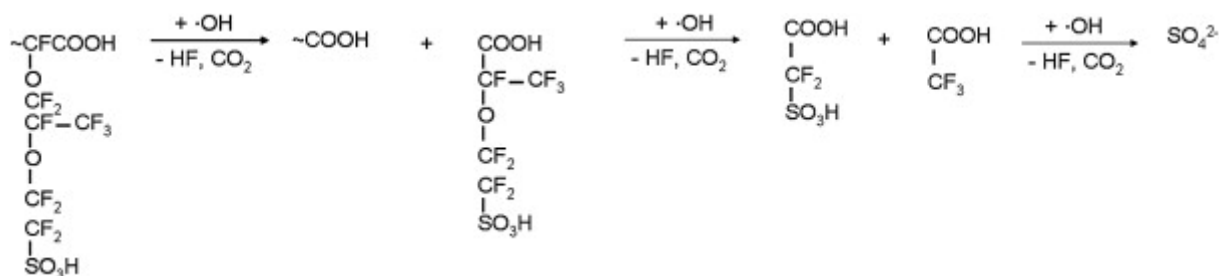


Figure 31. Mécanisme de dégradation d'unzipping mettant en jeu les chaînes latérales. [177, 178]

Plusieurs autres mécanismes de dégradation ont été proposés impliquant une attaque radicalaire de la chaîne principale ou de la chaîne latérale. Xi et *al.* [178] ont proposé un

mécanisme de dégradation par lequel le clivage de la chaîne latérale se produit et entraîne la formation d'un groupement d'acide carboxylique. Ensuite le mécanisme d'unzipping proposé précédemment se produit de la même manière, mais à travers la chaîne latérale (**Figure 32**). Par ailleurs, tout comme Xi et *al.* [178], Hommura et *al.* [179], par la détection de groupement carboxyle –COOH qui augmente considérable en fonction du temps d'exposition au milieu gazeux H₂O₂, ont émis l'hypothèse que des scissions de la chaîne principale se produisent. Chaque scission de chaîne crée des sites d'acide carboxylique à partir desquels le mécanisme unzipping peut se propager.

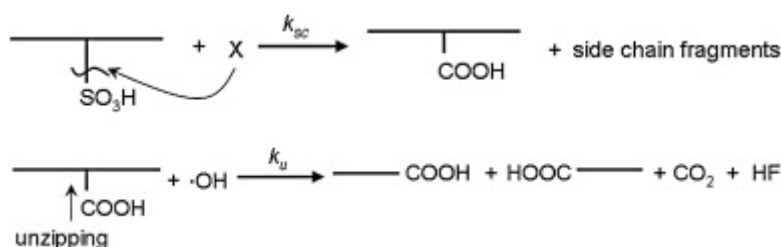


Figure 32. Mécanisme d'amorçage de groupement carboxyle par lequel le mécanisme d'unzipping débutera [178].

Différentes origines de l'existence de ces groupements carboxyles peuvent être trouvées dans la littérature. Une première possibilité énoncée est la préexistence de ces groupements résultant de la synthèse du PFSA, ou de l'hydrolyse du fluorure d'acyle ou de groupements amides [180]. La deuxième hypothèse concerne l'attaque de l'hydrogène, présent en bout de chaîne, par les radicaux peroxydes en présence du dioxygène O₂ (**Figure 33**) [181].

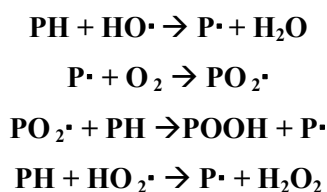


Figure 33. Mécanisme de formation des groupements carboxyles en fin de chaîne proposé par Linden et *al.* [175]

La présence de cet atome d'hydrogène aux extrémités de chaîne provient des fragments éthyloxy identifiés par Pianca et *al.* [180] ou de la défluoruration du PFSA par le dihydrogène proposée par Stucki et *al.* [182].

Plus récemment, Ghassemzadeh et *al.* [158] ainsi que Danilczuk et *al.* [152] proposent un troisième mécanisme de dégradation (**Figure 34**) par lequel le radical H• attaque les liaisons secondaires C-F des chaînes principales et latérales.

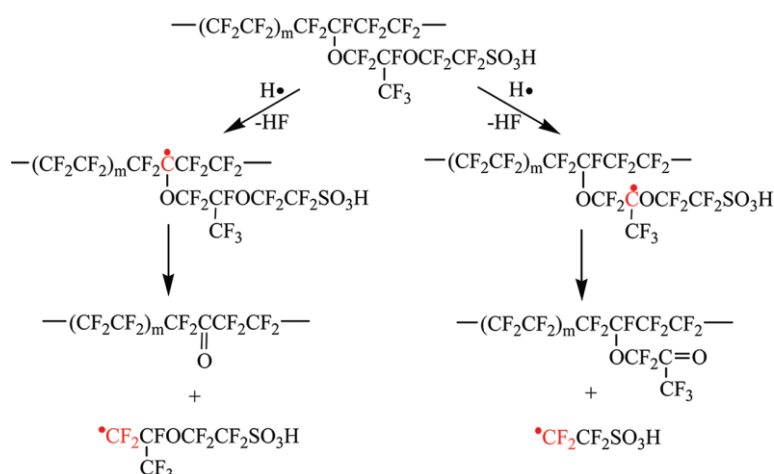


Figure 34. Mécanisme de dégradation par attaque radicalaire des liaisons secondaires C-F du PFSA [152].

Via l'analyse de dégradation *ex-situ* de membranes, Ghassemzadeh et *al.* [158] ont proposé un résumé des différents mécanismes de dégradation par attaques radicalaires des chaînes principale et latérale des membranes PFSA LSC (Figure 35).

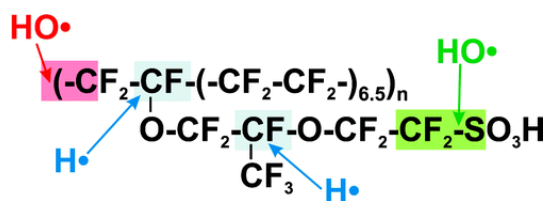


Figure 35. Représentation schématisée des mécanismes d'attaques radicalaires proposés par Ghassemzadeh et *al* [158].

Par ailleurs, Zhou et *al.* [163], par l'étude de la dégradation radicalaire de modèles ayant des structures chimiques proches du PFSA LSC, ont conclu à un mécanisme de dégradation par lequel les radicaux attaquent le pont éther liant la chaîne latérale au squelette PTFE.

A ce jour, il est encore difficile de conclure avec confiance sur la prédominance d'un de ces mécanismes de dégradation ou l'existence de plusieurs de ces mécanismes en simultané. En outre, ces mécanismes sont essentiellement issus de travaux réalisés dans des conditions de fonctionnement accélérées ou en vieillissement *ex-situ* et il est probable qu'ils ne correspondent pas parfaitement à ce qui se déroule en système réel.

4. Conclusion

A travers cette étude bibliographique, il a été mis en évidence que les différents éléments de l'électrode subissent une dégradation en cours de fonctionnement (standard ou accélérée).

En effet, le catalyseur de réaction semble perdre de sa surface spécifique via un mécanisme de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald. De plus, la migration des nanoparticules de platine dans la membrane induit une perte de catalyseur dans l'électrode. A cela s'ajoute la passivation du Pt lors de fonctionnement à haut potentiel. Le support carboné, quant à lui, subit de forte corrosion lors du fonctionnement en pile. Sa corrosion entraîne à la fois une diminution de l'épaisseur de l'électrode et la diminution des interactions Pt-C ce qui favorise la mobilité des nanoparticules de Pt et leur coalescence.

En conclusion, de nombreux résultats ont été obtenus permettant la compréhension de la dégradation du catalyseur, du support carboné et de la membrane. Mais très peu de recherches sur la phase organique liante présent dans les électrodes ont fait l'objet de publications. En effet, seulement quelques publications mettent en avant une évolution structurale et une dégradation chimique du liant ionomère des électrodes par spectroscopie XPS et DRX.

Il est connu que le peroxyde d'hydrogène, l'hydroxyde et autres contaminants, produits lors du fonctionnement de la pile, attaquent et dégradent les membranes perfluorées. Le ionomère utilisé dans l'électrode est le plus fréquemment de même structure chimique que celui de la membrane. Ainsi il pourrait sembler raisonnable de penser que les mécanismes de dégradation de ce ionomère présents dans l'électrode sont identiques à ceux du ionomère dans la membrane [3].

Une différence majeure existe toutefois entre ces ionomères. Ils possèdent un environnement très différent [4]. Celui présent dans l'électrode sera entouré de platine. Or il a été mis en avant que la présence de Pt peut minimiser ou accélérer la dégradation de la membrane [138]. Ainsi, il est possible que la dégradation du liant ionomère dans l'électrode soit faible ou plus sévère à cause de la présence de Pt. Mais d'autre part, le ionomère de l'électrode est beaucoup plus exposé à l'eau et ses produits intermédiaires lors du fonctionnement de la pile.

Il est donc difficile de conclure sur la similarité ou non des dégradations chimiques pouvant se produire dans la membrane et dans l'électrode. De plus, le manque de résultats concernant la dégradation du ionomère ne permet pas d'appuyer l'une des deux hypothèses.

Ainsi, dans le but de combler ce manque de compréhension sur liant ionomère des électrodes, nous nous proposons de :

- développer des protocoles d'étude de cette phase organique,
- d'étudier son comportement avant et après fonctionnement en pile et,
- de déterminer son mécanisme de dégradation.

References

1. Collier, et al., *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1838-1854.
2. Borup, et al., *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.
3. Zhang, S., et al., *A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(1): p. 388-404.
4. Zhang, S., et al., *A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(2): p. 588-600.
5. Yu, X., , and S. Ye, *Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(1): p. 145-154.
6. Rodgers, et al., *Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime*. Chemical Reviews, 2012. **112**(11): p. 6075-6103.
7. Mauritz, et al., *State of Understanding of Nafion*. ChemInform, 2004. **35**(50).
8. Litster, et al., *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 61-76.
9. Antolini, E., *Review in Applied Electrochemistry. Number 54 Recent Developments in Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. **34**(6): p. 563-576.
10. Sharma, et al., *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 96-119.
11. Antolini, E., *Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **88**(1-2): p. 1-24.
12. Hermann, et al., *Bipolar plates for PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(12): p. 1297-1302.
13. Karimi, et al., *A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods*. Advances in Materials Science and Engineering, 2012: p. 22.
14. Cheng, T., *Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Bipolar Plates and Plate Materials*. CRC Press, 2009: p. 305-342.

15. Li, et al., *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(4): p. 359-371.
16. Cindrella, et al., *Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells - A review*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(1): p. 146-160.
17. Mehta, et al., *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 2003. **114**(1): p. 32-53.
18. Besmann, et al., *Optimization of a Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells*. MRS Online Proceedings Library, 2002. **756**.
19. Haack, D., K. Butcher, and E.R. Torre, *Scale-Up of Carbon/Carbon Composite Bipolar Plates*. Annual Progress Report, U.S DOE Hydrogen Program, 2003.
20. Busick, D.N. and M.S. Wilson, *Low-cost composite materials for PEFC bipolar plates*. Fuel cells Bulletin, 1999. **2**(5): p. 6-8.
21. Müller, et al., *Injection moulding of graphite composite bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 467-471.
22. Gloaguen, F., *Etude et développement de plaques bipolaires en composites polymères pour piles à combustible*. 2013, Université de Grenoble. p. 206.
23. Wilkinson, et al., *Serpentine flow field design*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
24. Wang, et al., *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*. Applied Energy, 2011. **88**(4): p. 981-1007.
25. Dai, et al., *A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(23): p. 9461-9478.
26. Velayutham and G., *Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(22): p. 14845-14850.
27. Tseng, et al., *Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(4): p. 677-684.
28. Lee, et al., *A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 200-206.
29. Bevers, et al., *Examination of the influence of PTFE coating on the properties of carbon paper in polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 1996. **63**(2): p. 193-201.

30. Wang, et al., *Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(12): p. 3965-3975.
31. Ralph, et al., *Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Performance in Single Cells and Ballard Stacks*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997. **144**(11): p. 3845-3857.
32. Velayutham, G., et al., *Effect of PTFE content in gas diffusion media and microlayer on the performance of PEMFC tested under ambient pressure*. *Fuel Cells* 2007. **7**: p. 314-318.
33. Lufrano, et al., *Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(4): p. 445-448.
34. Velayutham, et al., *Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure*. *Fuel Cells*, 2007. **7**(4): p. 314-318.
35. Nam, et al., *Microporous layer for water morphology control in PEMFC*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009. **52**(11-12): p. 2779-2791.
36. Chen, et al., *Facilitating mass transport in gas diffusion layer of PEMFC by fabricating micro-porous layer with dry layer preparation*. *Journal of Power Sources*, 2008. **182**(2): p. 531-539.
37. Grot, et al., *Fluorinated Ionomers* 2008, William Andrew Publishing. p. 1-219.
38. Rajalakshmi, et al., *Catalyst layer in PEMFC electrodes--Fabrication, characterisation and analysis*. *Chemical Engineering Journal*, 2007. **129**(1-3): p. 31-40.
39. Bladergroen, B., et al., *Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer*. *Electrolysis*. 2012.
40. Therdthianwong, et al., *Cathode catalyst layer design for proton exchange membrane fuel cells*. *Fuel*, 2011. **91**(1): p. 192-199.
41. Kim, et al., *A new catalyst layer based on in situ pore generation of sulfonated poly(ether ether ketone) for PEMFC*. *Electrochemistry Communications*, 2009. **11**(8): p. 1714-1716.
42. Gamburzev, et al., *Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*. *Journal of Power Sources*, 2002. **107**(1): p. 5-12.
43. Wilson, et al., *Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(3): p. 355-363.

44. Uchida, et al., *New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(2): p. 463-468.
45. Cheng, et al., *Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 1999. **79**(1): p. 75-81.
46. Chun, et al., *Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes*. Journal of Power Sources, 1998. **71**(1-2): p. 174-178.
47. Ma, et al., *¹⁹F NMR studies of Nafion® ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons*. Solid State Ionics, 2007. **178**(29-30): p. 1568-1575.
48. Abaoud, H.A., et al., *A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(4): p. 385-391.
49. Kim, et al., *Highly dispersed platinum-carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Carbon, 2008. **46**(11): p. 1393-1400.
50. Smirnova, et al., *Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(2): p. 149-158.
51. Chevallier, et al., *Mesoporous Nanostructured Nb-Doped Titanium Dioxide Microsphere Catalyst Supports for PEM Fuel Cell Electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1752-1759.
52. Oetjen, et al., *Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(12): p. 3838-3842.
53. Othman, et al., *Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(1): p. 357-372.
54. Bashyam, et al., *A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells*. Nature, 2006. **443**(7107): p. 63-66.
55. Di Noto, V., et al., *Pd-Co carbon-nitride electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(4): p. 1604-1617.
56. Peron, et al., *Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 179-181.
57. Lei, et al., *Low equivalent weight short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers in fuel cell cathode catalyst layers*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6168-6176.
58. Wu, et al., *Polymer electrolyte membrane water electrolyser with Aquivion® short side chain perfluorosulfonic acid ionomer binder in catalyst layers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(18): p. 13243-13248.

59. Lee, et al., *Sulfonated poly(ether ether ketone) as an ionomer for direct methanol fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 56-62.
60. Sung, et al., *The catalyst layer containing sulfonated poly(ether ether ketone) as the electrode ionomer for polymer electrolyte fuel cells*. Vol. 54. 2009, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 7.
61. Yoon, et al., *Modification of hydrocarbon structure for polymer electrolyte membrane fuel cell binder application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(18): p. 13452-13461.
62. Ünlü, et al., *Improved gas diffusion electrodes for hybrid polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(12): p. 4439-4444.
63. Song, et al., *A new hydrophobic thin film catalyst layer for PEMFC*. Solid State Ionics, 2010. **181**(8-10): p. 453-458.
64. Wilson, et al., *Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1992. **22**(1): p. 1-7.
65. Passalacqua, et al., *Influence of the structure in low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3665-3673.
66. Passalacqua, et al., *Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(6): p. 799-805.
67. Lee, S.J., et al., *Effects of Nafion® impregnation on performances of PEMFC electrodes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3693-3701.
68. Gode, et al., *Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(28): p. 4175-4187.
69. Sasikumar, et al., *Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 601-605.
70. Kim, K.-H., et al., *The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(5): p. 2119-2126.
71. Xie, et al., *Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(24): p. 7404-7412.
72. Sasikumar, et al., *Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1-2): p. 11-17.
73. Song, et al., *Dependence of high-temperature PEM fuel cell performance on Nafion® content*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(1): p. 138-144.

74. Jeon, et al., *Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(18): p. 9678-9686.
75. Antolini, et al., *Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC*. Journal of Power Sources, 1999. **77**(2): p. 136-142.
76. Kang, et al., *Effect of Nafion aggregation in the anode catalytic layer on the performance of a direct formic acid fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2649-2652.
77. Jung, et al., *Effect of Nafion dispersion solvent on the interfacial properties between the membrane and the electrode of a polymer electrolyte membrane-based fuel cell*. Solid State Ionics, 2011. **196**(1): p. 73-78.
78. Xie, et al., *Nafion Ionomer Aggregation and its Influence on Proton Conduction and Mass Transport in Fuel Cell Catalyst Layers*. ECS Transactions, 2008. **16**(2): p. 1811-1816.
79. Huang, D.-C., et al., *Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**: p. 2551-2565.
80. Johnston, et al., *Impact of Solvent on Ionomer Structure and Fuel Cell Durability*. ECS Transactions, 2009. **25**(1): p. 1617-1622.
81. Fernandez, et al., *PEMFC electrode preparation: Influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure*. Journal of Power Sources, 2005. **151**(0): p. 18-24.
82. Chisaka, et al., *Effect of glycerol on micro/nano structures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(23): p. 4828-4833.
83. Yuan, et al., *A Study of the Effect of Heat-Treatment on the Morphology of Nafion Ionomer Dispersion for Use in the Passive Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Membranes, 2012. **2**(4): p. 841-854.
84. Cirkel, et al., *Equilibrium Aggregation in Perfluorinated Ionomer Solutions*. Macromolecules, 1998. **32**(2): p. 531-533.
85. Rubatat, et al., *Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions*. Macromolecules, 2004. **37**(20): p. 7772-7783.
86. Ngo, T.T., et al., *Conformation of Nafion molecules in dilute Isopropyl alcohol/water mixture solutions* Proceedings of IWNA 2011, 2011.

87. Lousenberg, R.D., *Molar mass distributions and viscosity behavior of perfluorinated sulfonic acid polyelectrolyte aqueous dispersions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(4): p. 421-428.
88. Ma, et al., *Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting*. Polymer, 2009. **50**(7): p. 1764-1777.
89. Lin, et al., *Morphology study of Nafion membranes prepared by solutions casting*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(21): p. 3044-3057.
90. Lee, et al., *Solution properties of nafion in methanol/water mixture solvent*. Polymer, 2004. **45**(8): p. 2853-2862.
91. Liu, W.-H., et al., *Static light scattering and transmission microscopy study of dilute Nafion solutions*. e-Polymer, 2007. **109**.
92. Luan, et al., *Perfluorosulfonic ionomer solution in N,N-dimethylformamide*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(5): p. 2892-2898.
93. Helen, M., et al., *Strategies for the design of membranes for fuel cells*. Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel 2006: p. 1-42.
94. Fumatech, *Technical Data Sheet* www.fumatech.com.
95. Arcella, et al., *Membrane electrode assemblies based on perfluorosulfonic ionomers for an evolving fuel cell technology*. Desalination, 2006. **199**: p. 6-8.
96. Hamrock, S., *Membranes and MEAs for Dry, Hot Operating Conditions*. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: FY 2011 Annual Progress Report, 2011: p. 662-666.
97. Hoshi, N., et al., *Membrane electrode assembly for polymer electrolyte fuel cell*. US Patent 2005130006, 2005.
98. Liu, W., et al., *Membrane Durability in PEM Fuel Cells*. Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems, 2001. **4**: p. 227-231.
99. *DuPont launches Nafion XL MEA*. Fuel Cells Bulletin, 2009(7): p. 10.
100. DuPont, *DuPont™ Nafion® XL PFSA Membranes - Technical data sheet*. www.dupont.com.
101. Sauguet, et al., *Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(10): p. 1814-1834.

102. Song, et al., *Chemically-modified Nafion®/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **117**(1-2): p. 14-21.
103. Zhou, et al., *Molded, High Surface Area Polymer Electrolyte Membranes from Cured Liquid Precursors*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(39): p. 12963-12972.
104. Di Noto, V., et al., *Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5wt.% of MxOy (M=Ti, Zr, Hf, Ta and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(4): p. 1618-1627.
105. Di Noto, V., et al., *New inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion® and [(ZrO2)·(SiO2)0.67] nanoparticles: Synthesis vibrational studies and conductivity*. Journal of Power Sources, 2008. **178**(2): p. 561-574.
106. Nagarale, et al., *Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications*. Polymer Chemistry. **1**(4): p. 388-408.
107. Kerres and J. A., *Development of ionomer membranes for fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2001. **185**(1): p. 3-27.
108. Jouanneau, et al., *Synthesis of Sulfonated Polybenzimidazoles from Functionalized Monomers: Preparation of Ionic Conducting Membranes*. Macromolecules, 2007. **40**(4): p. 983-990.
109. Jouanneau, et al., *Synthesis and characterization of ionic conducting sulfonated polybenzimidazoles*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**(8): p. 1732-1742.
110. Cho, et al., *Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(19): p. 12465-12473.
111. Tang, et al., *A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 140-144.
112. Luo, Z., et al., *Degradation behavior of membrane-electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**: p. 1831-1837.
113. Chung, et al., *Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(21): p. 8974-8981.
114. Debe, et al., *High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 1002-1011.
115. Ahn, S.Y., et al., *Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 295-303.

116. Wang, et al., *Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(10): p. 4387-4394.
117. E. Guiliminot, A.C., M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude *Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1106-B1114.
118. Yasuda, K., et al., *Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **8**: p. 746-752.
119. Yousfi-Steiner, et al., *A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(1): p. 130-145.
120. Bruijn, F.A.d., V.A.T. Dam, and G.J.M. Janssen, *Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*. Fuel Cells, 2007. **1**: p. 3-22.
121. Zhang, et al., *A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(2): p. 588-600.
122. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
123. Schmidt, et al., *The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **508**(1-2): p. 41-47.
124. Feirreira, P.J., et al., *Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(11): p. A2256-A2271.
125. Borup, et al., *PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 76-81.
126. Bas, C., et al., *Changes in the chemical structure and properties of a perfluorosulfonated acid membrane induced by fuel-cell operation*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**(4): p. 2121-2132.
127. Akita, et al., *Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 461-467.
128. Danerol, et al., *Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3479-3484.

129. Kim, L., et al., *Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 524-532.
130. Akita, T., et al., *Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 461-467.
131. Roen, et al., *Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(1): p. A19-A22.
132. Maass, et al., *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes*. Journal of Power Sources, 2008. **176**(2): p. 444-451.
133. Ashton, et al., *Comparative DEMS study on the electrochemical oxidation of carbon blacks*. Journal of Power Sources, 2012. **217**: p. 392-399.
134. Choo, et al., *Mechanism for Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Sulfuric Acid Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(10): p. B1017-B1023.
135. Wang, et al., *Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 331-339.
136. Parry, V., Berthomé, Grégory, et al., *XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation*. Journal of Power Sources, 2010. **In Press, Corrected Proof**.
137. Zhang, F.-Y., et al., *Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(16): p. 4025-4030.
138. Aoki, et al., *Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1509-1513.
139. Borup, R.L., et al. *Electrode Degradation Mechanisms in PEM Fuel Cells*. in *2011 Fuel Cell Seminar & Exposition*. 2011. Orlando, Floride.
140. Wu, et al., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.
141. Mittal, et al., *Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154**(7): p. B652-B656.
142. Inaba, et al., *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5746-5753.

143. Chen, et al., *The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1436-1447.
144. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. Fuel Cells, 2005. **5**: p. 302-308.
145. Xie, et al., *Durability of PEFCs at High Humidity Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A104-A113.
146. Kinumoto, et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.
147. Xie, et al. *Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. 2005. Pacific Grove, CA.
148. Panchenko, A., et al., *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004. **6**: p. 2891 - 2894.
149. Lin, et al., *Electron spin resonance study of chemical reactions and crossover processes in a fuel cell: Effect of membrane thickness*. Journal of Power Sources, 2013. **233**: p. 98-103.
150. Mittal, et al., *Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs*. J. Electrochem. Soc., 2006. **153**(9): p. A1755-A1759.
151. Endoh, E., et al. *Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane*. in *212th ECS Meeting 2007*. Washington, DC: the electrochemical society.
152. Danilczuk, et al., *In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes*. ACS Macro Letters, 2012. **1**(2): p. 280-285.
153. Xie, T. and C. Hayden, *A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage*. Polymer, 2007. **48**: p. 5497-5506.
154. Holber, et al., *Raman Investigation of Degradation and Ageing Effects in Fuel Cell Membranes*. ECS Transactions, 2009. **25**(1): p. 807-811.
155. Luo, Z., et al., *Degradation behavior of membrane-electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1831-1837.
156. Ohma, et al., *Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test*. Journal of Power Sources, 2008. **182**(1): p. 39-47.

157. Zhao, et al., *The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(15): p. 4606-4612.
158. Ghassemzadeh, et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(34): p. 14635-14645.
159. Curtin, et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 41-48.
160. Merlo, et al., *Resistance to peroxide degradation of Hyflon® Ion membranes*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(1): p. 140-147.
161. Tang, et al., *A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 85-92.
162. Chen, et al., *XPS investigation of Nafion(R) membrane degradation*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(2): p. 288-295.
163. Zhou, et al., *Chemical Durability Studies of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers and Model Compounds under Mimic Fuel Cell Conditions*. Macromolecules, 2007. **40**(24): p. 8695-8707.
164. Endoh, et al. *Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane*. in *212th ECS Meeting 2007*. Washington, DC: the electrochemical society.
165. Carlsson, et al., *Accelerated Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes*. ECS Transactions, 2009. **25**(1): p. 725-732.
166. Delaney, et al., *Use of FTIR to Analyze Ex-Situ and In-Situ Degradation of Perfluorinated Fuel Cell Ionomers*. ECS Transactions, 2007. **11**(1): p. 1093-1104.
167. Ghassemzadeh, et al., *Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2490-2497.
168. Qiao, et al., *Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H₂O₂*. J. Electrochem. Soc., 2006. **153**(6): p. A967-A974.
169. Wang, et al., *Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(9): p. 2283-2288.
170. Jian, X., et al., *Durability of PEFCs at High Humidity Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A104-A113.
171. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. Fuel Cells, 2005. **5**(2): p. 302-308.

172. Kinumoto, T., et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.
173. Kundu, et al., *Comparison of two accelerated Nafion® degradation experiments*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(1): p. 214-224.
174. Mu, et al., *Degradation behaviors of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells under varied acceleration conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(3): p. 1586-1592.
175. Collier, A., et al., *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1838-1854.
176. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(11): p. 1543-1549.
177. Xie, T., et al. *Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005*. 2005. Pacific Grove, CA.
178. Xie, T. and C.A. Hayden, *A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage*. Polymer, 2007. **48**(19): p. 5497-5506.
179. Hommura, et al., *Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(1): p. A29-A33.
180. Pianca, et al., *End groups in fluoropolymers*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999. **95**(1-2): p. 71-84.
181. Linden, L.A., et al., *Photooxidative degradation of polymers by HO° and HO₂° radicals generated during the photolysis of H₂O₂, FeCl₃, and Fenton reagents*. Coordination Chemistry Reviews, 1993. **125**(1-2): p. 195-217.
182. Stucki, S., et al., *PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants*. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. **28**(10): p. 1041-1049.

✿ PARTIE II ✿

Matériaux et Techniques Expérimentales

L'OBJECTIF de ce second chapitre est de présenter les matériaux (AME et solutions) et les techniques expérimentales utilisés au cours de cette étude. Dans un premier temps, les AMEs feront l'objet d'un développement concernant leur mise en œuvre et le vieillissement auxquels ils ont été soumis. Dans un second temps, les techniques de caractérisations utilisées seront décrites afin de mieux comprendre l'évolution du comportement de la couche active à long terme. Au cours de cette seconde partie une technique, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire fera l'objet d'une explication plus poussée car à la base d'une grande partie expérimentale.

1. Matériaux

1.1. Assemblages membrane électrodes (AME)

Cette étude a été réalisée sur des lots d'AME ayant fonctionné sur site fournis par l'industriel AXANE. Du fait de leurs origines industrielles, l'utilisation de ces AME présente l'avantage d'étudier des objets reproductibles et utilisés sur le terrain. Les mesures expérimentales ont été effectuées sur deux types d'AME. En effet, l'étude a été réalisée sur des :

- AME neufs conditionnés (quelques heures de fonctionnement en pile) qui seront appelés AME neufs,
- AME ayant subi un fonctionnement en système stationnaire EVOPAC® sur terrain (relais téléphonique), en fonctionnement « base load » à 20A durant 10400h. Ces AME ont fonctionné en continu à 0.23A/cm² sous air (RH=70%) et H₂ (« sec ») à une température de 65°C. Ils seront nommés AME vieillis.

Ces AME, neufs et vieillis, présentent une surface active d'environ 94cm² composée d'un catalyseur de type Pt/C et d'une membrane de type PFSA LSC d'une capacité d'échange ionique de 0.95meq.g⁻¹.

Dans notre cas d'étude, les AMEs étudiés sont de type CCB (Catalyst Coating Backing) dans le but d'étudier la cathode et l'anode indépendamment l'une de l'autre. En effet, un simple pelage des GDE (GDL + Electrode) de l'ensemble CCB a permis de retirer d'une part la GDAnode et d'autre part la GDCathode. A partir de ce pelage, les GDE ont été étudiés du côté couche active et/ou ont subi une décohésion mécanique de la couche active.

❖ Décohésion mécanique des couches actives

Pour les besoins de certaines techniques, il a été nécessaire de séparer les couches actives de la membrane et des couches de diffusion des gaz. Pour cela, après avoir séparé les GDE de la membrane, la couche active a été prélevée par abrasion au moyen d'une spatule pour être récupérée sous forme de poudre. La **Figure 1** récapitule les étapes permettant d'obtenir la poudre d'électrode.

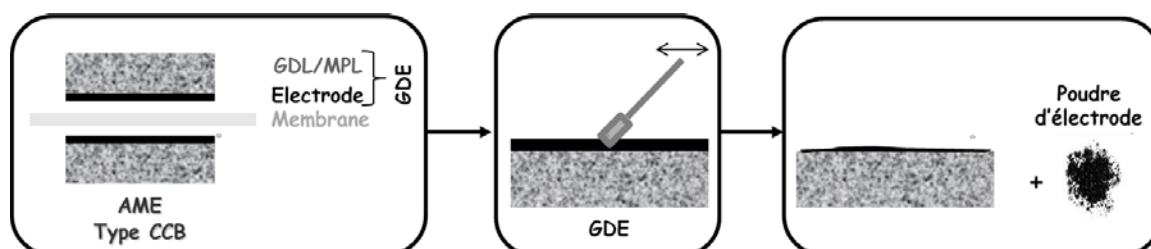


Figure 1. Schéma représentant les étapes de la décohésion mécanique permettant de récupérer les électrodes.

Il est à noter que la couche active ainsi prélevée n'est pas exempte de constituant de la couche microporeuse. Par la suite, la couche active récupérée par cette méthode de décohésion mécanique sera communément appelée « poudre d'électrode ».

❖ Plan de découpe des AME

Afin d'évaluer la dégradation selon certaines zones particulières, telles que les entrées et sorties de gaz, il a été décidé d'identifier les zones de l'AME. Le plan de découpe suivi avec sa numérotation de zones et le sens des gaz [1] sont représentés en **Figure 2**.

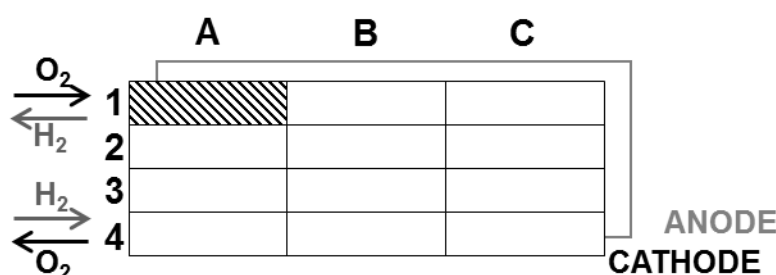


Figure 2. Schéma du plan de découpe des zones d'AME.

1.2. Solutions

Les solutions commerciales de Nafion® dispersées en milieu aqueux ont été achetées auprès du fournisseur Fumatech. Trois solutions qui se différencient par leurs valeurs de capacités d'échanges ioniques (800, 900 et 1000EW) ont été étudiées. Toutes possèdent une

concentration de l'ordre 5%wt, selon le fournisseur. Pour plus de précision ces valeurs de concentration ont été réévaluées par pesée avant et après lyophilisation de solution. Les données de ces concentrations déterminées expérimentalement sont détaillées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Concentrations évaluées expérimentalement par méthode de lyophilisation comparées aux valeurs annoncées par le fournisseur.

Solution	Concentration fournisseur (%wt)	Concentration expérimentale (%wt)
Fumion 1005	5.00	4.74 ± 0.10
Fumion 905	5.00	5.19 ± 0.10
Fumion 805	5.00	5.13 ± 0.10

2. Techniques expérimentales de caractérisations

La recherche de marqueur de vieillissement du ionomère de la couche active a été étudiée à l'aide de différentes techniques expérimentales. Ces techniques seront décrites et détaillées dans les paragraphes suivants.

2.1. Caractérisations chimiques

2.1.1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectroscopie de masse (ATG/MS)

La thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique a été utilisée afin de caractériser la décomposition thermique de nos échantillons. Le couplage à un spectromètre de masse permet l'analyse des produits de la décomposition thermique.

Ces analyses ont été réalisées au sein d'une thermobalance TGF1 de Netzsch couplée à un spectromètre QMS 403 Aeolos®, au moyen d'une ligne de transfert maintenue à une température de 280°C.

Les mesures ont été enregistrées à 10°C/min, sous balayage d'hélium pour des températures de 30 à 700°C puis sous balayage d'air de 700 à 1000°C. Le passage sous air permet l'oxydation totale du carbone afin de déterminer d'une part la teneur en noir de carbone et d'autre part la quantité en Pt. L'ionisation, des gaz issus de la décomposition thermique, est effectuée par impact électronique, c'est-à-dire provoquée par la collision d'électrons émis par un filament chauffé à haute température. En effet, l'énergie cinétique des

électrons permet d'ioniser la molécule en lui arrachant un électron afin de donner un ion moléculaire positif. Ces ions sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) au moyen d'un système quadripôle, puis détectés par un channeltron. Ce dispositif permet l'analyse de fragments présentant un rapport m/z compris entre 5 et 300.

Cet appareil nous permet d'enregistrer à la fois la perte de masse et sa dérivée ainsi que le courant ionique pour un rapport m/z donné en fonction de la température.

Un premier test par spectroscopie de masse a été mené pour l'ensemble des fragments allant de m/z 5 à 300 de manière à identifier ceux caractéristiques de nos échantillons. Corrélaté aux travaux de Bas et *al.* [2], un tableau d'identification des fragments détectés dans l'électrode a été établi. Le **Tableau 2** représente l'ensemble de ces fragments et leurs identifications. Par ailleurs on note la présence de corrélation de signaux qui ont aussi été identifiés et répertoriés. L'ensemble des principaux fragments suivis par la suite sont mis en gras dans le tableau. Il est à noter que certains fragments n'ont pour le moment pas pu être identifiés.

Tableau 2. Liste des fragments détectés par spectroscopie de masse et identification de ceux-ci grâce aux travaux de Bas et *al.* [2].

m/z	Fragment	Molécule de gaz	Signal corrélaté
		[2]	
18	H_2O^+	H_2O	
19	F^+	HF	
31	CF^+	C_2F_4 (principalement), C_3F_6	81, 100, 131, 50, 69, 93, 119, 55, 70, 74, 112
44	CO_2^+	CO_2	
47	CFO^+	COF_2	
48	SO^+	SO_2	
50	CF_2^+	C_2F_4	
51	?	non identifié	
55	?	non identifié	
64	SO_2	SO_2	48
66	CF_2O^+	COF_2	
68	C_3S^+	non identifié	
69	CF_3^+	C_xF_y	

70	?	non identifié
74	$C_3F_2^+$	non identifié
78	?	non identifié
81	SOH^+ , $C_2F_3^+$	C_2F_4
85	CF_3O^+	Perfluoroéther
93	C_3F_3 , CH_3OS	non identifié
97	$C_2F_3O^+$	Perfluorocétone
100	$CF_2- CF_2^+$	C_4F_4 (principalement), C_3F_6
112	?	non identifié
119	$CF_3- CF_2^+$	non identifié
131	$C_3F_5^+$	C_3F_6
150	$C_3F_6^+$	C_3F_6

2.1.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et Raman

La spectroscopie IRTF et Raman sont deux techniques de caractérisation qui, dans les deux cas, consistent à envoyer un faisceau de lumière de longueur d'onde mono ou polychromatique dans l'échantillon à analyser. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent plusieurs phénomènes se produisent : réflexion, transmission, diffusion et absorption. La spectroscopie IRTF et Raman permettent d'analyser, respectivement, les phénomènes d'absorption et de diffusion. En effet, la spectroscopie IR consiste à analyser les transitions vibrationnelle et rotationnelle induites par une absorption de longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge. La spectroscopie Raman est représentative des phénomènes de transition vibrationnelle et rotationnelle correspondant à une diffusion inélastique de la longueur d'onde excitatrice.

La spectroscopie IRTF et Raman montrent des phénomènes qui résultent du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles. Mais ces deux méthodes se différencient par le type de vibrations actives ce qui les rend complémentaires. Un point clef différenciant ces deux spectroscopies est leur sensibilité à l'eau. En effet, il est connu que le Raman est très

faiblement sensible à l'eau contrairement à l'IRTF pour laquelle la présence d'eau modifie considérablement l'allure du spectre de Nafion®.

Les spectres résultant de ces deux techniques permettent d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Ces deux techniques de caractérisation ont été réalisées en voie solide sur les échantillons de GDE afin d'identifier la structure chimique de la phase polymère.

2.1.2.1. Absorption Infrarouge (FTIR)

Les spectres d'IRTF ont été enregistrés à partir d'un spectromètre Spectrum 400 Series de PERKIN doté d'un dispositif de réflexion en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Le spectromètre Spectrum 400 Series est équipé d'une lampe quartz halogène émettant dans les longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge. Les mesures sont réalisées dans une fenêtre spectrale allant de 800cm^{-1} à 4000cm^{-1} . La mesure par réflexion permet de sonder l'échantillon en surface dans l'objectif de détecter la phase ionomère et déterminer sa structure chimique. La profondeur de pénétration dans l'échantillon du rayonnement infrarouge en mode ATR dépend principalement de trois paramètres selon la relation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \cdot (n_c^2 \cdot \sin^2 \theta - n_{\text{ech}}^2)^{1/2}}$$

Équation 1

avec λ , la longueur d'onde du laser, n_c , l'indice de réfraction du cristal utilisé et n_{ech} , l'indice de réfraction de l'échantillon ($n_{\text{nafion}^\circledR} = 1.34\text{-}1.38$ [3-5]). Dans notre cas d'étude, le cristal utilisé est un Germanium, d'indice de réfraction de 4.0, préconisé dans les études de matériau fortement carbonés.

2.1.2.2. Diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été mesurés sur un spectromètre Bruker, modèle Senterra, possédant un détecteur DU 420A-DE Andor CCD.

Les analyses ont été réalisées en mode confocal à l'aide du laser de 785nm à une puissance de 10mW et une largeur de pinhole de $50 \times 100 \mu\text{m}$. La fluorescence du spectre a été soustraite pour l'ensemble des analyses réalisées.

2.1.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[6, 7]

2.1.3.1. Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

2.1.3.1.1. Théorie générale de la spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'observation des propriétés quantiques magnétiques du noyau atomique. En effet, le moment magnétique nucléaire peut donner lieu à un phénomène de résonance.

Tout noyau est caractérisé par un moment magnétique et un spin (moment cinétique intrinsèque) tels que :

$$\mu = \gamma \cdot I$$

Équation 2

avec μ , le moment magnétique nucléaire, γ , le rapport gyromagnétique du noyau ($\gamma = 25.18 \cdot 10^{-7} \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le fluor ^{19}F) et I , le spin (moment cinétique intrinsèque). Ainsi, seuls les noyaux ayant un spin nucléaire non nul peuvent faire l'objet d'une étude par spectroscopie RMN.

- Action du champ magnétique \vec{B}_0

Sous l'action d'un champ magnétique statique externe \vec{B}_0 , le moment magnétique nucléaire du noyau va s'orienter dans la direction de \vec{B}_0 et effectue un mouvement de précession autour de celui-ci (**Figure 3**).

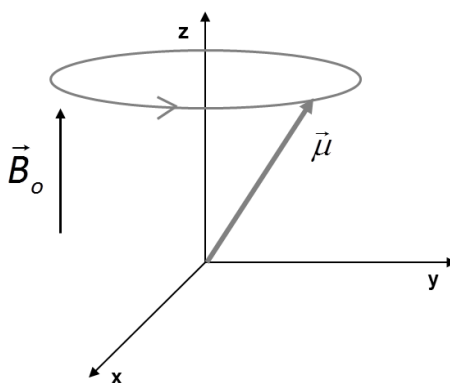


Figure 3. Mouvement de précession du moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ d'un noyau soumis à un champ magnétique statique externe \vec{B}_0 . Précession de Larmor.

Ce mouvement de précession, appelé précession de Larmor, possède une fréquence (ν) telle que :

$$\nu = \gamma \cdot \frac{B_o}{2\pi}$$

Équation 3

avec ν , la fréquence de Larmor, γ , le rapport gyromagnétique du noyau et B_o , le champ magnétique statique appliqué.

Sous l'action d'un champ magnétique externe \vec{B}_o , un phénomène de levée de dégénérescence des énergies, appelée effet Zeeman, se produit. Pour un spin de nombre quantique I il existera $2I+1$ état de spin par levée de dégénérescence. Dans le cas le plus classique, des noyaux de spin d' $1/2$ tel que ^1H , ^{13}C et ^{19}F , il y a deux états d'énergie possibles communément appelés E_α et E_β (**Figure 4**).

La résonance magnétique nucléaire a lieu lorsque le noyau change d'état de spin par absorption d'un quantum d'énergie ΔE . Ce quantum d'énergie est apporté par radiation électromagnétique. Afin de créer la résonance magnétique, la fréquence doit être égale à la fréquence de Larmor. ΔE est ainsi défini par la relation suivante :

$$\Delta E = h\nu = h \cdot \frac{\gamma \cdot B_o}{2\pi}$$

Équation 4

avec h la constante de Planck, ν la fréquence de Larmor.

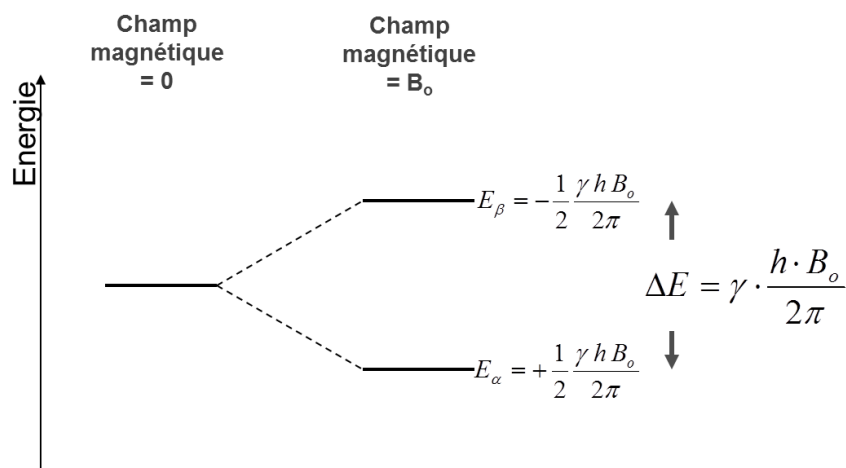


Figure 4. Effet Zeeman : Levée de dégénérescence des énergies en présence d'un champ magnétique externe \vec{B}_o (cas d'un spin $1/2$).

Les deux états de spin correspondent à des populations prenant deux directions différentes par rapport au champ magnétique \vec{B}_o appliqué. L'état α représente une orientation parallèle (up) tandis que l'état β correspond à une orientation antiparallèle (down).

La levée de dégénérescence va créer une différence d'occupation des deux états d'énergies définie par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \left(\frac{h \cdot \gamma \cdot B_o}{2\pi \cdot k_B \cdot T} \right)$$

Équation 5

où N_α et N_β représentent la probabilité que le spin soit en orientation parallèle (up) ou antiparallèle (down), k_B est la constante de Boltzmann et T correspond à la température. Le léger excès de population de spin α induit une aimantation totale d'équilibre \vec{M}_o . Cette aimantation est définie par la somme vectorielle des moments magnétiques individuels ($\vec{\mu}_i$) du même type de noyaux par unité de volume (V):

$$\vec{M}_o = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

Équation 6

Les différents moments magnétiques nucléaires étant répartis de manière équiprobable sur le « cône de précession », il en résulte que la composante transversale M_{xy} est nulle. Ainsi, l'aimantation totale d'équilibre \vec{M}_o possède le même sens et la même direction que le champ magnétique statique \vec{B}_o (**Figure 5**).

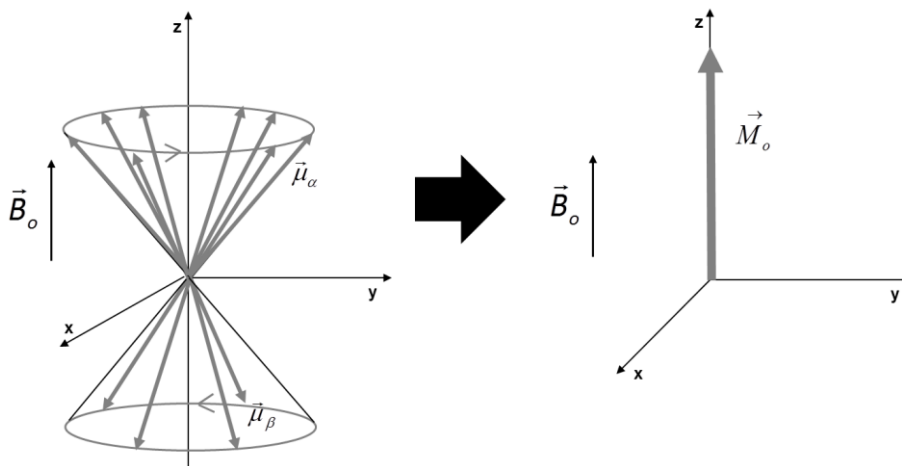


Figure 5. Aimantation résultante d'un champ magnétique statique externe \vec{B}_o .

- Action de l'impulsion radiofréquence

Afin de créer le signal RMN, l'échantillon est soumis à un second champ magnétique \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 . Ce champ radiofréquence (RF) est généré par l'application d'un courant sinusoïdal dans une bobine émettrice positionnée sur l'axe Oy. Afin que le champ RF soit absorbé par le noyau, la fréquence appliquée doit être égale à la fréquence de résonance du noyau observé ; c'est-à-dire la fréquence de Larmor. A ce stade, pour des raisons de simplification, nous nous reporterons à un référentiel tournant R' (Ozx'y') dans lequel le vecteur \vec{B}_1 garde une direction fixe (Oy').

Le champ \vec{B}_1 va induire un couple à l'aimantation totale \vec{M}_0 ce qui va provoquer le basculement de \vec{M}_0 . L'angle de basculement, θ , dépend de l'intensité et de la durée de l'excitation selon la relation suivante :

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot t_p$$

Équation 7

avec γ , le rapport gyromagnétique du noyau, B_1 , l'intensité du champ magnétique RF et t_p , le temps durant lequel le champ RF est appliqué. Suite à cette impulsion l'aimantation totale \vec{M}_0 sort de son état d'équilibre et acquière une composante dite transversale (M_{xy}).

Lorsque l'excitation cesse, \vec{M}_0 tend à retourner à son état d'équilibre ; $M_z=M_0$ et $M_{xy}=0$. Ce phénomène s'appelle la relaxation. Cette relaxation se produit à la fois dans la direction longitudinale (axe z) et transversale (plan x-y), ce qui se traduit par un mouvement complexe en spirale autour de \vec{B}_0 . Ce phénomène va induire une faible oscillation de courant dans la bobine réceptrice placée le long de l'axe Ox'. La décroissance de la composante longitudinale M_{xy} induit une tension pseudopériodique qui varie selon une loi sinusoïdale exponentielle amortie. C'est ce signal de précession libre, appelé FID (free induction decay), qui est enregistré.

La FID, dépendante de l'espace des temps, va être transformée en spectre dépendant de l'espace des fréquences grâce à la transformée de Fourier. Cette transformée permet de convertir une sinusoïde amortie en une raie unique (**Figure 6**).

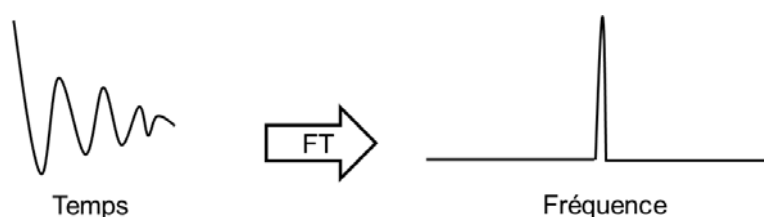


Figure 6. Transformation de Fourier (FT) du signal FID.

Le spectre RMN obtenu présentera ainsi différentes raies de fréquences caractéristiques de l'environnement de chaque noyau présent. Afin d'obtenir des valeurs indépendantes de l'appareillage utilisé, ces valeurs de fréquences (ν) sont retranscrites en déplacements chimiques δ (exprimés en partie par million : ppm) selon la définition suivante :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{travail}}$$

Équation 8

avec ν la fréquence du noyau dans son environnement, ν_{ref} la fréquence d'une référence fixée à $\delta = 0$ ppm et $\nu_{travail}$ la fréquence de travail (càd la fréquence de Larmor).

2.1.3.1.2. Relaxation nucléaire

La spectroscopie RMN met en jeu deux phénomènes de relaxation lors du retour à l'équilibre de l'aimantation. Ces relaxations se différencient d'un point de vue macroscopique puisque elles sont relatives à une composante de \vec{M}_0 différente (M_z ou M_{xy}), et également microscopique car elles sont caractéristiques de deux phénomènes distincts. Ces deux relaxations, étant porteuses d'informations sur la structure du composé étudié et jouant un rôle important dans la quantification, seront développées dans les paragraphes suivants.

❖ Relaxation longitudinale : T_1

La relaxation longitudinale est relative au retour à l'équilibre de la composante M_z de l'aimantation \vec{M}_0 . A l'échelle microscopique, cela correspond à un retour de la population de spin à leur état d'équilibre. Durant ce retour à l'équilibre les spins changent d'état d'énergie ce qui induit une dissipation d'énergie dans leur environnement. Ce processus dissipatif correspond, à l'échelle macroscopique, à un transfert de chaleur au réseau (interactions intra-moléculaire). Cette relaxation est communément appelée relaxation spin-réseau.

Le temps caractéristique T_1 associé à cette relaxation dépend des interactions entre spin et réseau. Il dépend donc de différents facteurs tels que l'environnement chimique de l'atome, la température, la concentration, la viscosité, la taille des molécules, la polarité du solvant...

La mesure de T_1 est rendue possible par une séquence appelée « inversion récupération ». Cette méthode consiste à réaliser l'acquisition du spectre (AQ) après une succession de deux pulses RF de 180° et 90° séparés d'un intervalle de temps τ variable (**Figure 7**).

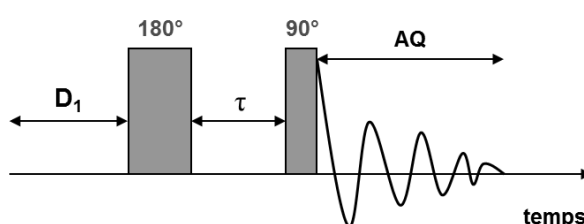


Figure 7. Séquence d'« inversion récupération » pour la mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 . Cette séquence est répétée pour différentes valeurs de τ . Chaque répétition est espacée d'un temps de répétition D_1 afin de s'assurer du retour à l'état d'équilibre de \vec{M}_o entre chaque impulsion. Afin de s'assurer d'un retour à l'équilibre suffisant de \vec{M}_o , un délai $AQ+D_1 \geq 5 \cdot T_1$ (recouvre 99,33% de \vec{M}_o) devra être introduit entre chaque impulsion.

L'intensité détectée, M_t , de chaque signal RMN est relative à l'amplitude de la composante M_z et suit une loi exponentielle dépendante du temps τ (**Figure 8**) selon la relation suivante :

$$M_t = M_o \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right)$$

Équation 9

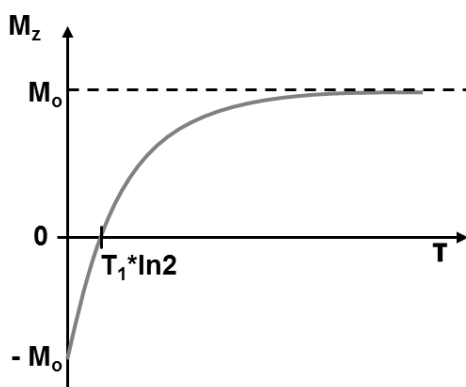


Figure 8. Méthode « inversion-récupération » : évolution de la composante M_z en fonction de l'intervalle de temps τ .

Le temps T_1 , caractéristique de la relaxation longitudinale, correspond au temps où 63% de la composante M_z est de retour à l'équilibre.

La valeur du temps de relaxation T_1 est généralement déterminée à l'aide d'algorithmes présents dans tous les logiciels de spectroscopie RMN. Il est également possible d'extraire T_1 de cette équation exponentielle par simple tracé de la courbe logarithmique $\ln (M_o - M_t)$ en fonction du temps τ . Dans notre étude, le temps de relaxation T_1 a été extrait par ajustement, à l'aide de l'outil Solver du tableur Excel, de la courbe de l'intégrale du pic de résonance en fonction du temps τ avec l'équation $M_t = M_o \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right)$.

L'avantage majeur de cette dernière méthode est la possibilité de déterminer les valeurs de différents temps de relaxation dans le cas de chevauchement de pics de résonance. Dans le cas du polymère Nafion® [8] il est connu que la majeure partie des pics de résonance sont des massifs correspondant au chevauchement de plusieurs pics de résonance. Lorsque le signal montre des signes de chevauchement de pics de résonance, il est plus judicieux de suivre l'intégrale plutôt que l'intensité du signal.

❖ Relaxation transversale : T_2

Le retour à l'équilibre de la composante M_{xy} , qui implique que M_x et M_y deviennent nulles, est nommé relaxation transversale ou spin-spin. Cette relaxation est due à l'interaction entre spins nucléaires qui provoque une désynchronisation des aimantations élémentaires. Le retour à une équi-répartition des moments magnétiques sur le cône de précession ne nécessite pas de changement d'énergie. Ce phénomène de relaxation est donc dispersif.

Le retour à l'équilibre de la composante transversale est beaucoup plus rapide que celui de la longitudinale ce qui signifie que le temps T_2 est généralement inférieur à T_1 . Le temps de relaxation transversale T_2 , tout comme T_1 , est dépendant de la nature de l'échantillon étudié : solide, liquide, polymère... et des conditions de température, viscosité, concentration.

L'interaction entre noyaux magnétiques contribue à la largeur des pics de résonance et une mesure approximative du temps T_2 peut être réalisée en appliquant la relation suivante :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot T_2^*}$$

Équation 10

avec $\Delta\nu_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur (Hz) et T_2^* valeur approximée du temps de relaxation T_2 en considérant que le champ magnétique statique est totalement homogène dans l'ensemble du volume de l'échantillon.

Une valeur précise de T_2 peut être mesurée, si nécessaire, par la séquence d'« écho-spin ».

2.1.3.1.3. Quantification

La spectroscopie RMN a la particularité de pouvoir être une méthode quantitative, ce qui en fait une technique très intéressante. Cependant certains paramètres d'acquisition sont à choisir judicieusement afin de garantir l'exactitude de la quantification.

La **Figure 9** présente une séquence d'impulsion basique communément utilisée en RMN, nommée « simple pulse ». Celle-ci comprend : un délai de relaxation D_1 , un pulse induisant un basculement de 90° de \vec{M}_o , suivi d'un temps d'acquisition (AQ).

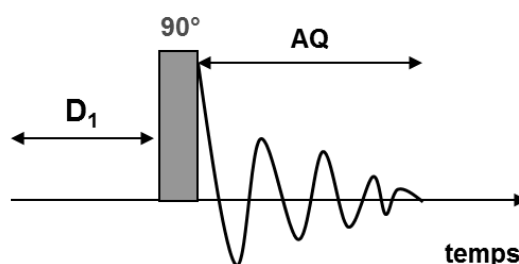


Figure 9. Séquence d'un simple pulse avec un angle de 90° .

Tout d'abord, entre chaque impulsion, le temps laissé à la molécule doit être suffisamment important afin de permettre aux noyaux de revenir à l'équilibre. Dans le cas d'une impulsion de 90°, il est nécessaire d'attendre un délai (AQ+D₁) supérieur à 5 fois le temps de relaxation T₁ afin de recouvrir 99.33% de l'aimantation d'équilibre.

Ensuite, le temps d'acquisition AQ (Acquisition time) doit également être choisi de manière appropriée. Cette grandeur caractéristique est définie par la relation :

$$AQ = DW \cdot TD$$

Équation 11

avec AQ, le temps d'acquisition, DW (Dwell Time), le temps entre deux points d'acquisition et, TD, le nombre de points pris pendant l'acquisition.

DW est un paramètre fixé par le spectromètre en accord avec le théorème d'échantillonnage de Nyquist qui précise qu'un signal doit être défini par au moins deux points par longueur d'onde. En d'autres termes, pour définir un signal de fréquence F il faut échantillonner le signal d'un taux d'au moins $2F$. Dans le cas de la spectroscopie RMN, la plus haute fréquence connue correspond à la fenêtre spectrale SW. Cette fenêtre spectrale correspond à la taille de fenêtre de fréquences observées. Ainsi le temps DW est défini par la relation suivante:

$$DW = \frac{1}{2 \cdot SW}$$

Équation 12

avec SW (Hz) qui correspond à la taille de la fenêtre spectrale.

La valeur de TD, quant à elle, doit être choisie de telle sorte que la durée d'acquisition AQ soit suffisamment grande pour ne pas tronquer le signal FID. Généralement un délai de $3 \cdot T_2$ est suffisant.

Un dernier paramètre d'acquisition devant être optimisé afin de réaliser la quantification dans les meilleures conditions est le rapport signal sur bruit S/N (Signal-to-Noise).

$$S/N = \frac{N_{spin} \cdot \gamma_{exc} \cdot T_2 \cdot (\gamma_{det} \cdot B_o)^{3/2} \cdot \sqrt{ns}}{T}$$

Équation 13

où N_{spin} , γ_{exc} , T_2 , γ_{det} , B_0 représentent, respectivement, le nombre de spin (ie. la concentration de l'échantillon*nombre d'atomes (^{19}F dans ce cas)), le rapport gyromagnétique de l'atome excité, temps de relaxation transversal, le rapport gyromagnétique de l'atome détecté et champ magnétique externe. Ce rapport S/N qualifie la qualité du signal RMN, qui doit ainsi être le plus grand possible. Lorsqu'il n'est pas possible d'augmenter la concentration de la solution à analyser, le rapport S/N peut notamment être amélioré en :

- augmentant le nombre de répétitions d'acquisitions (nombre de scans, noté ns) car $S/N \propto \sqrt{ns}$.
- utilisant un spectromètre avec un aimant plus puissant car $S/N \propto B_0^{3/2}$.

Une fois toutes ces conditions optimisées, les signaux FID peuvent être considérés quantitatifs.

2.1.3.1.4. Cas particuliers de la RMN à l'état solide

En RMN à l'état liquide, seules les interactions avec les champs magnétiques externes, statique et radiofréquence, sont prépondérantes. La présence d'interactions anisotropes est moyennée à zéro grâce au mouvement brownien des molécules.

Dans le cas particulier de l'état solide, il est à noter que des interactions anisotropes existent : couplage dipolaire, couplage quadripolaire et anisotropie de déplacement chimique. Ces interactions anisotropes pouvant être intenses, il est donc important d'en minimiser les effets.

Le couplage dipolaire est dû à l'interaction directe entre dipôles magnétiques dans l'espace. Il va engendrer une distribution du déplacement chimique qui aura pour effet d'élargir les pics de résonance.

Le moment quadripolaire ne concerne que les noyaux à spin supérieur à $\frac{1}{2}$. Celui-ci correspond à l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau, dû à la distribution ellipsoïdale des charges, et le gradient de champ électrique produit par les charges qui l'entourent. Ce phénomène va élargir les pics de résonance au point même de masquer le spectre.

L'anisotropie de déplacement chimique ou CSA (Chemical Shift Anisotropy) est quant à elle la conséquence d'une anisotropie d'orientation des molécules qui donnera des valeurs de déplacement chimique différentes pour un même noyau avec un environnement identique. La

somme de toutes les directions possibles des molécules donnera lieu également à un élargissement des raies.

Afin de minimiser ces différentes interactions, les spectres RMN à l'état solide sont réalisés en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de 54.7° . Cet angle, appelé « angle magique » permet d'obtenir une moyenne isotrope des interactions. La méthode associée est nommée MAS pour « Magic Angle Spinning » (**Figure 10**).

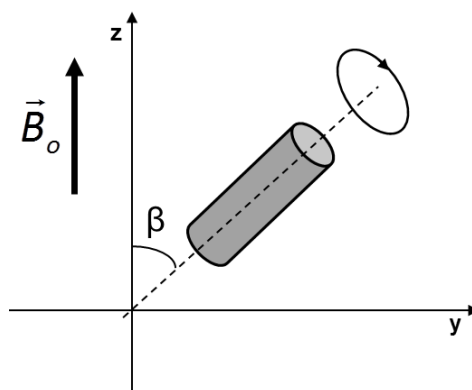


Figure 10. Inclinaison et rotation de l'échantillon à l'angle magique ($\beta=54.7^\circ$ par rapport au champ magnétique statique \vec{B}_0) : méthode MAS.

2.1.3.2. Instruments et paramètres extraits

Les spectres RMN ont été enregistrés soit :

- En phase liquide sur un spectromètre Bruker Avance III / Ultrashield Plus 400MHz, à la fréquence de 376.46 MHz (^{19}F).
- En phase solide à l'aide d'un spectromètre DSX 400 Bruker, à la fréquence de 376.49MHz (^{19}F). Les mesures ont été réalisées à l'angle magique (technique MAS) avec une vitesse de rotation de 28kHz.

La **Figure 11** représente un spectre RMN ^{19}F caractéristique du polymère PFSA de type LSC (long side chain), communément appelé Nafion®, ainsi que l'attribution des pics de résonance [8].

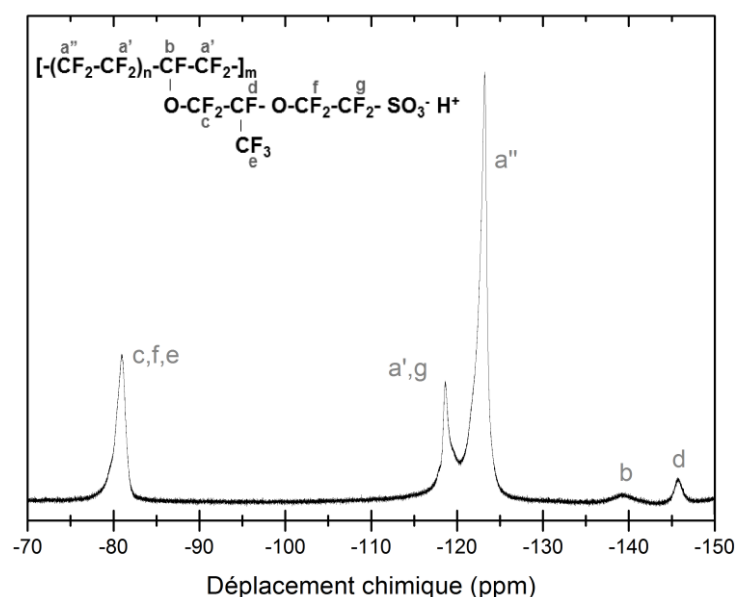


Figure 11. Spectre RMN ^{19}F à l'état liquide d'un PFSA de type LSC: attribution des pics.

A partir de ce spectre RMN et l'identification des pics de résonance, il est possible de déterminer une valeur d'IEC et une concentration. L'évaluation de ces deux grandeurs sera détaillée en partie III.

3. Caractérisations physico-chimique et morphologique

3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage repose sur le principe d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon qui, en réponse, va réémettre des électrons. Un détecteur va ensuite analyser ces électrons et reconstruire une image de cette surface. Deux modes d'imagerie peuvent être utilisés ; « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés ». Le premier permet d'observer la topographie de la surface, tandis que le second met en avant un contraste chimique avec des zones plus sombres pour les parties contenant les atomes les plus légers.

La spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) tout comme l'imagerie MEB consiste à balayer une zone (cartographie) ou à bombarder un point (pointé) d'un faisceau d'électron. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristique des éléments chimiques formant l'échantillon. Ensuite, un détecteur de rayons X permet d'identifier les photons et donc la nature chimique des éléments présents. L'interaction

électron-matière dans le cas de la spectroscopie EDX se produit dans une « poire » d'interaction de l'ordre du micromètre.

Les AMEs ont été analysés dans la tranche dans le but de mesurer des épaisseurs et observer des évolutions de morphologie des électrodes. Pour cela, les échantillons ont été enrobés dans une résine polyépoxyde réticulant à froid sans retrait. Les plots de résines formés ont été tronçonnés et polis à l'aide d'une tronçonneuse Stuers Accutom-50 et d'une polisseuse Struers Tegramin-30. Dans le cas des analyses de morphologie et cartographie chimique des surfaces de GDE, à l'interface GDE/membrane, les échantillons ont été observés à plat.

Les analyses par imagerie MEB et spectroscopie EDX ont été réalisées d'une part au Service Commun d'Analyse du solide de l'Université de Savoie sur un microscope LEICA Stereoscan 440 et d'autre part au Consortium des Moyens Technologiques en Communs (C.M.T.C) au sein de l'Institut Polytechnique de Grenoble (INPG), par Mr Frédéric CHARLOT, sur un microscope JEAOL JSM 6400 équipé d'un spectromètre EDX. Les mesures ont été effectuées à des tensions d'accélération de 15-20keV.

Les clichés MEB d'AME obtenus ont été analysés par le programme de traitement d'image « ImageJ » afin de déterminer les épaisseurs respectives des électrodes. Chaque image MEB a subi une binarisation délimitant les électrodes (**Figure 12**).

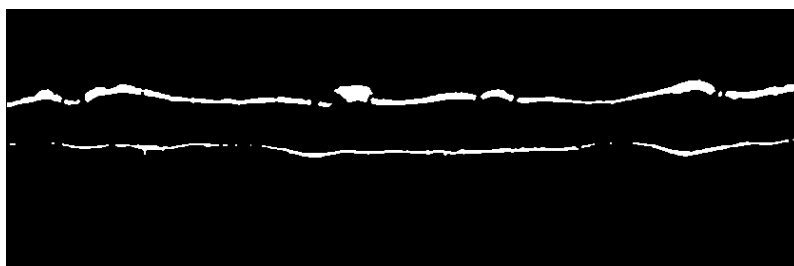


Figure 12. Cliché MEB (x200) de la tranche d'un AME vieilli binarisé par ImageJ.

L'image binarisée est ensuite soumise à une macro commande permettant de compter le nombre de pixel blanc selon l'ordonnée. Le comptage est réalisé tout le long de l'abscisse par pas d'un pixel qui permet d'obtenir une épaisseur moyenne, en pixel, des électrodes. Grâce à une référence « micromètre objet », le nombre de pixel est ensuite converti en unité de longueur par la relation :

$$D_{pixel} = \frac{L}{N_{pixel}}$$

Équation 14

où D_{pixel} représente la dimension d'un pixel (m), L la longueur d'un micromètre objet (m) et N_{pixel} le nombre de pixel correspondant à la mesure de longueur du micromètre objet.

3.2. Image optique par MicroVu

Les images de membrane et de surface de GDE ont été effectuées par méthode optique à l'aide de l'appareil de mesure sans contact ; MicroVu Vertex410. Cet appareil est équipé :

- d'une table motorisée qui se déplace selon l'axe des X et Y ainsi que,
- d'un support contenant les objectifs et le détecteur qui peut se déplacer selon l'axe Z pour réaliser la mise au point.

Les images ont été mesurées à l'aide du système d'éclairage, présent sur le support pour objectifs, composé de diode électroluminescente (LED) de puissance maximal de 32W. L'éclairage utilisé pour toutes les mesures a été de 41% en mode réflexion avec un grossissement de x21.

A l'aide du détecteur, les images sont générées en associant une valeur d'intensité à un pixel d'image. Chaque image est obtenue avec une résolution de 640*480pixels. La relation permettant de convertir le nombre de pixels en unité de longueur est donnée en Équation 14. Pour un grossissement de x21, environ 170 images sont nécessaires pour reconstituer l'image complète de l'ensemble de la surface de la membrane ou GDE. L'obtention de l'image complète de l'échantillon est rendue possible par la translation de la table motorisée selon l'axe X puis Y d'un pas égal à la taille de l'image.

Les images ainsi obtenues sont ensuite assemblées à l'aide du logiciel d'analyse d'image « ImageJ ». Pour cela deux macros commande ont été spécifiquement développées, par Florence Dubelley au sein du laboratoire, pour reconstituer une image par assemblage de plusieurs images.

Il est à noter que le photoémetteur est composé d'un anneau de LED qui forme un éclairage circulaire ce qui engendre des effets de bord sur les images. Ainsi lors de la reconstitution de l'image, cet effet de bord reste visible.

3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée afin d'identifier la nature et la structure des matériaux cristallins, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique ordonné. Elle permet de distinguer les produits amorphes des produits cristallins.

Dans les cristaux, les atomes sont organisés en plans réticulaires tridimensionnels plus ou moins denses dans un système de repère dans l'espace désigné par leurs coordonnées (h,k,l). Une famille de plan sera en mesure de réfléchir le faisceau incident envoyé, de longueur d'onde λ , à la seule condition où le faisceau rencontre les plans sous un certain angle θ appelé angle de Bragg tel que :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin \theta$$

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde des rayons X envoyés, $d_{h,k,l}$ est la distance entre deux plans réticulaires et θ l'angle incident.

Les diagrammes de diffusion sur poudre d'électrodes ont été enregistrés par Mr Philippe Dieudonné au laboratoire Charles Coulomb à l'Université Montpellier II à partir d'un montage SAXS GeniX^{3D} de chez Xenocs. Ce dispositif délivre un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$. Les analyses ont été enregistrées dans une configuration en transmission.

3.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique de mesure de la taille de particules ou de chaînes polymères en solution dans la gamme de 1-500nm. Elle consiste à mesurer les fluctuations d'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique et cohérent diffusé sous un angle donné (typiquement 90 ou 130°) par rapport au faisceau incident au cours du temps. Ces fluctuations d'intensité ont pour origine le mouvement Brownien des particules, mouvement aléatoire généré par le bombardement des particules par les molécules de solvant qui les entourent. L'analyse de ces fluctuations via différentes méthodes permet d'accéder au coefficient de diffusion translationnel des particules, D , qui est relié au rayon hydrodynamique des particules par la relation de Stokes-Einstein :

$$r_H = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$$

Équation 15

avec r_H , le rayon hydrodynamique, k , la constante de Boltzmann, T , la température, η , la viscosité et D , le coefficient de diffusion. Il est à noter que le rayon hydrodynamique obtenu par la relation de Stock-Einstein est celui d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que celui des particules dans l'échantillon. Par conséquent, cette technique est limitée

concernant l'étude de la morphologie (bâtonnet, ellipsoïde....) que peut prendre la particule. Néanmoins, malgré cette approximation, cette technique reste une des méthodes de détermination des tailles de particules efficace et largement utilisée.

Toutes les mesures de DLS ont été réalisées grâce au Zetasizer NanoZS commercialisé par Malvern Instruments au Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) à Grenoble en collaboration avec Mr Bruno JEAN. L'appareil est équipé d'un laser Hélium-Néon d'une longueur d'onde de 633nm et d'un détecteur placé à 173° (par rapport au faisceau incident) auquel sont couplés un atténuateur et un corrélateur. L'atténuateur est utilisé pour s'affranchir d'une surintensité. Le corrélateur, quant à lui, évalue la similitude entre l'intensité diffusée à un temps t et l'intensité diffusée à un temps $t+\tau$ pour des valeurs croissantes de τ pour construire la fonction d'autocorrélation. L'analyse de la fonction d'autocorrélation va donner accès aux coefficients de diffusion des différentes particules dans le milieu et permettre de remonter à leurs distributions de taille.

Le traitement de la courbe d'autocorrélation sera réalisé au moyen du logiciel Zetasizer (méthode des cumulants) et du logiciel ALV-5000 (méthode Contin).

4. Caractérisation mécanique : essai de traction

Des essais de traction ont été réalisés afin de caractériser la qualité de l'adhésion de l'interface entre membrane et GDE. Le test consiste à solliciter en traction une éprouvette de dimension 10mm*2mm d'AME. Ces essais ont été réalisés à température ambiante, à l'aide d'un banc de traction ADAMEL DY30 équipé d'un capteur de force de 100N, avec une vitesse de déplacement de 5mm/min.

Au cours de l'essai la force est enregistrée en fonction du déplacement et met en avant un profil à trois étapes (**Figure 13**). La première partie de la courbe représente la réponse de la rupture des fibres de la GDL et donc la déchirure de la GDE. Dans un deuxième temps, on observe la GDE qui se décolle au fur et à mesure de la membrane à force constante. Et enfin en parallèle de ces deux phénomènes, la membrane subit une déformation sous la sollicitation appliquée. Ainsi en utilisant la réponse d'une membrane seule sous la même sollicitation et dans les mêmes conditions d'expérience il est possible d'évaluer une énergie de cohésion [9]. En effet, l'aire sous la courbe dans la zone de décohésion des GDE corrigée par la réponse de la membrane dans cette zone permet d'évaluer l'énergie nécessaire pour décoller les GDE de la membrane (zone hachurée **Figure 13**). La zone d'évaluation de l'énergie de cohésion a été

délimitée, comme allant de 1mm à 3mm dans le sens transversal (ST) et 4mm à 9mm dans le sens longitudinal (SL).

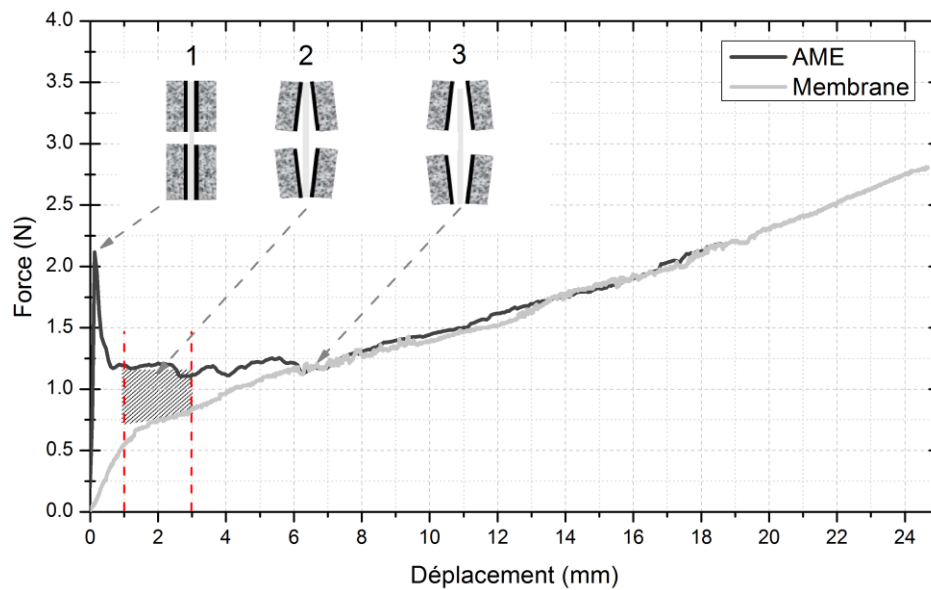


Figure 13. Courbe représentant la force en fonction du déplacement pour une membrane seule et un AME dans le sens transversal. Schématisation des trois étapes caractéristiques ayant lieu au cours de la traction de l'AME.

5. Présentation des données

Un certain nombre de données sont représentées sous forme de box plot aussi connu sous le nom de boîte à moustache. Un exemple illustrant deux box plots sont représentés en **Figure 14**.

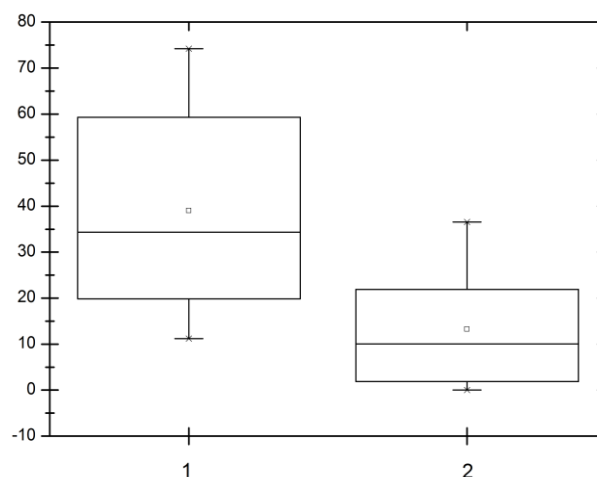


Figure 14. Exemple de représentation graphique de type box-plot.

Un box plot est formé d'une boîte prolongée de deux segments. La boîte renseigne sur la dispersion des valeurs situées au centre de la série. Elle est constituée d'une médiane séparant le deuxième et le troisième quartile et d'un point correspondant à la valeur moyenne. La boîte est prolongée de deux segments. La longueur de ces segments rend compte de la dispersion du premier et quatrième quartile de la série. L'extrémité des segments représente la valeur maximale et minimale de la série.

Références

1. De Moor, G., et al., *Understanding Membrane Failure in PEMFC: Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales*. Fuel Cells, 2012. **12**(3): p. 356-364.
2. Bas, C., et al., *Key Counter Ion Parameters Governing Polluted Nafion Membrane Properties*. Journal of Polymer Science, 2009. **47**: p. 1381-1392.
3. Leis, et al., *Optically Transparent Porous Medium for Nondestructive Studies of Microbial Biofilm Architecture and Transport Dynamics*. Applied and Environmental Microbiology, 2005. **71**(8): p. 4801-4808.
4. Opilski, Z., et al., *Investigations of optical interferometric structures applied in toxic gas sensors*. Bulletin of the polish academy of sciences - Technical sciences, 2005. **53**(2).
5. Weiss, et al., *Experimental investigation of a surface plasmon-based integrated-optic humidity sensor*. Electronics Letters, 1996. **32**(9): p. 842-843.
6. Claridge, T.D.W., *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Second Edition ed, ed. Elsevier. 2009. 383.
7. Bharti, et al., *Quantitative ¹H NMR spectroscopy*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012. **35**(0): p. 5-26.
8. Chen, et al., *¹⁹F and ¹³C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR*. Macromolecules, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.
9. De-Moor, et al., *Understanding the degradation of MEA in PEMFC: Definition of structural markers and comparison between laboratory and on-site ageing*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(6): p. 3501-3510.

✻ PARTIE III ✻

Résultats et Discussions

❧CHAPITRE A ❧

ESTIMATION PAR VOIE SOLIDE DE LA DEGRADATION DU IONOMERE DANS LES COUCHES ACTIVES

LE ionomère joue le rôle important de liant et de conducteur protonique dans les couches actives des PEMFCs. Ces rôles majeurs sensibilisent sur l'importance que pourrait avoir une dégradation de ce ionomère sur la morphologie des électrodes et les performances de la pile. Jusqu'alors très peu d'études se sont focalisées sur la dégradation du ionomère en pile malgré la conviction, largement partagée, que celui-ci subit une dégradation. En effet, le ionomère présente une structure chimique similaire à celle des membranes, ce qui permet d'émettre l'hypothèse d'une dégradation chimique identique ou proche. Par ailleurs, il a été mis en avant que les autres composants de l'électrode (support carboné et catalyseur métallique) se dégradent durant le fonctionnement en pile. Il est par conséquent possible d'envisager une dégradation du ionomère durant le fonctionnement en pile. Le faible nombre de publications sur la dégradation du ionomère peut s'expliquer par la difficulté d'accès de celui-ci par les techniques classiques de caractérisation par microscopie.

De ce fait, nous nous proposons d'étudier l'évolution du ionomère après fonctionnement en pile avec diverses techniques à la fois chimiques et physico-chimiques. Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur une étude macroscopique des AME basée sur des observations au microscope optique et au microscope à balayage électronique (MEB). Dans un second temps, nous nous focaliserons sur l'analyse du liant ionomère des électrodes via des techniques de chimie et physico-chimie à l'état solide.

1. Dégradation de l'électrode : observation à l'échelle du micron

1.1. Analyse des électrodes par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et microscopie optique

La **Figure 1** présente l'image obtenue au MEB de l'AME en coupe à l'état neuf et à l'état vieilli. Après un fonctionnement en pile de 10400h, l'AME (**Figure 1(b)**) présente des défauts et des évolutions de morphologie par rapport à l'AME neuf (**Figure 1(a)**). Celles-ci ont été numérotées de un à trois sur la **Figure 1(b)**. On observe :

- (1) une diminution d'épaisseur des couches actives,
- (2) une délamination de l'électrode,
- (3) la présence de craquelures et,
- (4) la disparition totale d'une partie de l'électrode côté cathode.

Il est important de noter que la délamination et la présence de craquelures sont aussi observées sur l'AME neuf ce qui émet un doute sur l'origine de ces phénomènes. Par ailleurs, la manipulation des échantillons lors de la mise en œuvre des enrobages peut également créer une délamination de l'interface électrode/membrane.

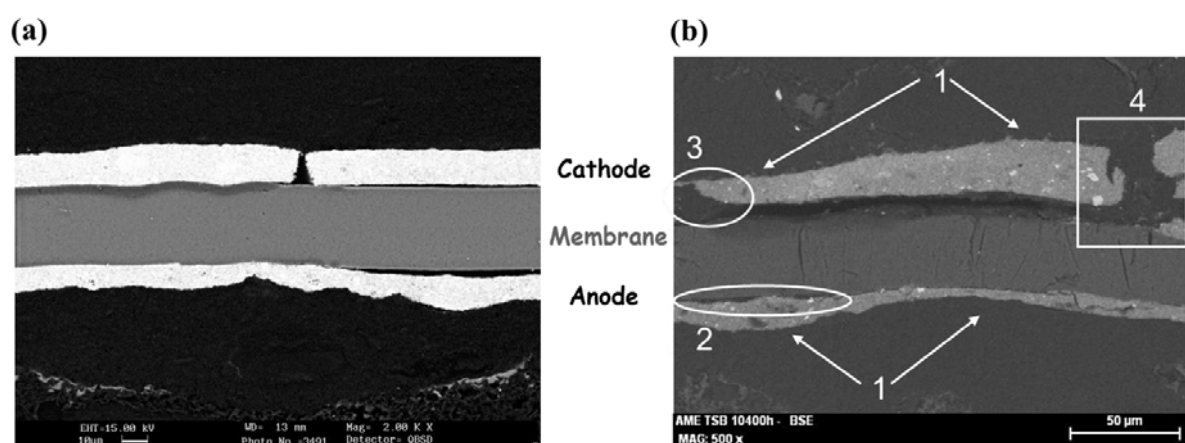


Figure 1. Cliché MEB de la section d'un AME (a) neuf et (b) vieilli 10400h avec: 1-diminution d'épaisseur d'électrode, 2-délamination, 3-craquelure et 4-perte de couche active.

Les images obtenues par microscopie MEB sont ensuite traitées afin d'extraire les différentes épaisseurs des électrodes. La **Figure 2** représente les données statistiques des mesures des épaisseurs des électrodes de différentes zones d'AME neufs et vieillis.

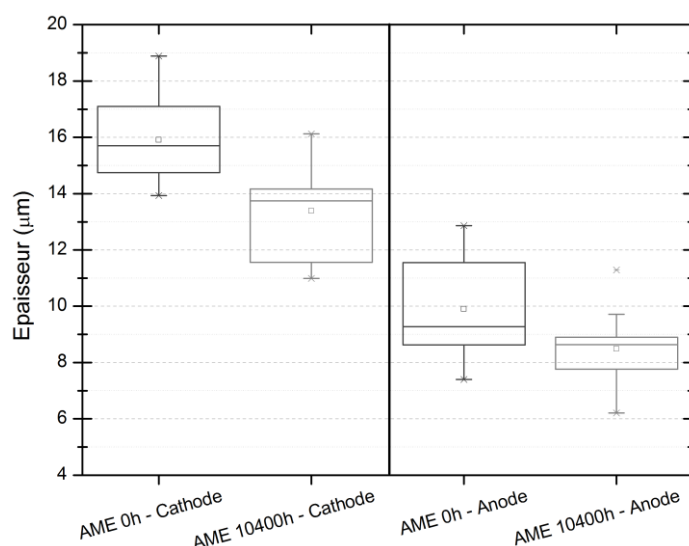


Figure 2. Epaisseurs de la cathode et l'anode d'AME neuf (gris clair) et vieilli 10400h (gris foncée) mesurée sur image MEB. Statistiques effectuée sur les zones A2/A3, B1, B4 et C2/C3.

La **Figure 2** met en avant une diminution significative de l'épaisseur des électrodes après vieillissement déjà observée dans la littérature [1-3]. L'épaisseur évolue en moyenne de 15.9 à 13.4μm pour la cathode et de 9.9 à 8.5μm pour l'anode. Cette analyse généralise donc la diminution d'épaisseur observée sur les clichés de la **Figure 1**. La diminution d'épaisseur en cathode est plus marquée qu'en anode. La corrosion du carbone est donc plus sévère en cathode. Cela a été mis en évidence dans la littérature et admis comme le résultat des conditions de fonctionnement de la cathode (haut potentiel et pH acide en présence de dioxygène) [1, 4].

La mesure de l'épaisseur des électrodes des AME vieillis a été détaillée en fonction du chemin des gaz (**Figure 3**).

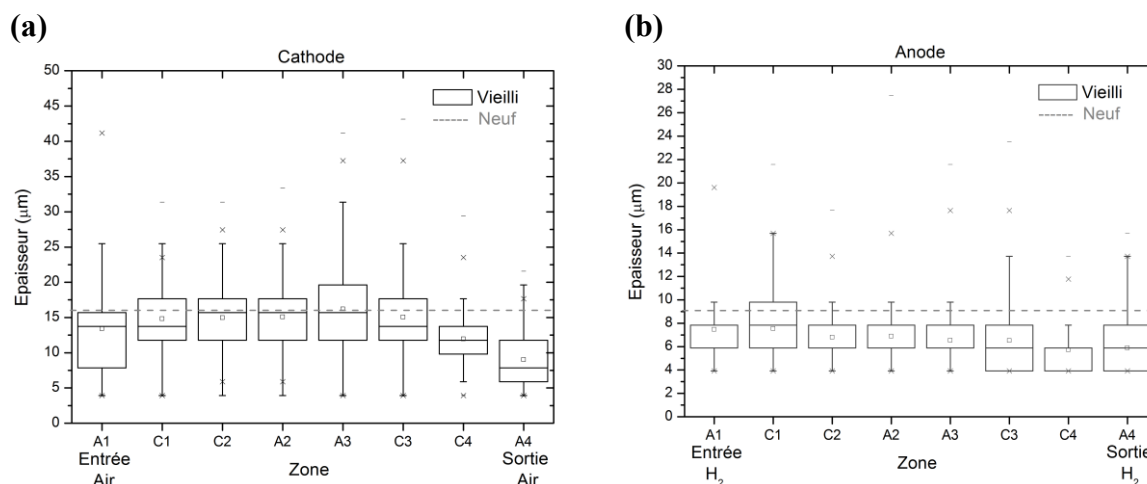


Figure 3. Épaisseur de la cathode (gauche) et l'anode (droite) d'AME vieilli 10400h dans les zones A et C dans le sens des gaz.

Dans un premier temps, on constate que les épaisseurs de la cathode sont hétérogènes (**Figure 3(a)**). Dans le cas de la cathode, on remarque que les zones allant de C1 à C3 sont en moyenne de même épaisseur que les AME neufs. Les zones d'entrée d'air (A1), de sortie d'air (A4) et la zone C4 ont, quant à elles, une épaisseur plus faible après fonctionnement en pile. La dégradation de la cathode se produit dans les zones spécifiques d'entrée d'air, de sortie d'air et très proche de la sortie d'air. La dégradation de la zone A1 peut être expliquée par la présence de gaz riches en dioxygène ce qui favorise la corrosion. Les zones A4 et C4, n'étant pas des zones riches en dioxygène, sont des zones de stagnation d'eau qui favorisent la corrosion.

L'épaisseur de l'anode est en moyenne plus faible après vieillissement (**Figure 3(b)**). La valeur de l'épaisseur est homogène selon les zones. La dégradation après fonctionnement en pile est donc relativement homogène à l'anode.

1.1.1. Interface électrode/membrane sur l'ensemble de l'AME

La **Figure 1** met en évidence un phénomène de délamination après vieillissement dont la cause n'est pas clairement établie (manipulation de l'échantillon, vieillissement). Pour lever le doute sur l'origine de cette délamination, la cohésion de l'interface membrane/électrode a été étudiée.

L'observation de la membrane (après pelage des GDE) par microscopie optique met en avant une différence de niveaux de gris entre la membrane neuve et après 10400h de

fonctionnement (**Figure 4**). Ce niveau de gris représente la quantité d'électrode restée sur la membrane, ce qui permet de qualifier l'interface membrane/électrodes. La membrane vieillie (**Figure 4(b)**) possède une quantité de noir beaucoup plus faible que la membrane neuve (**Figure 4(a)**). En d'autres termes la décohésion se produirait dans l'électrode pour l'AME neuf et majoritairement à l'interface électrode/membrane après vieillissement. Cela souligne que la cohésion membrane/électrode à l'état neuf diminue après fonctionnement en pile ou que la qualité de la structure des électrodes augmente.

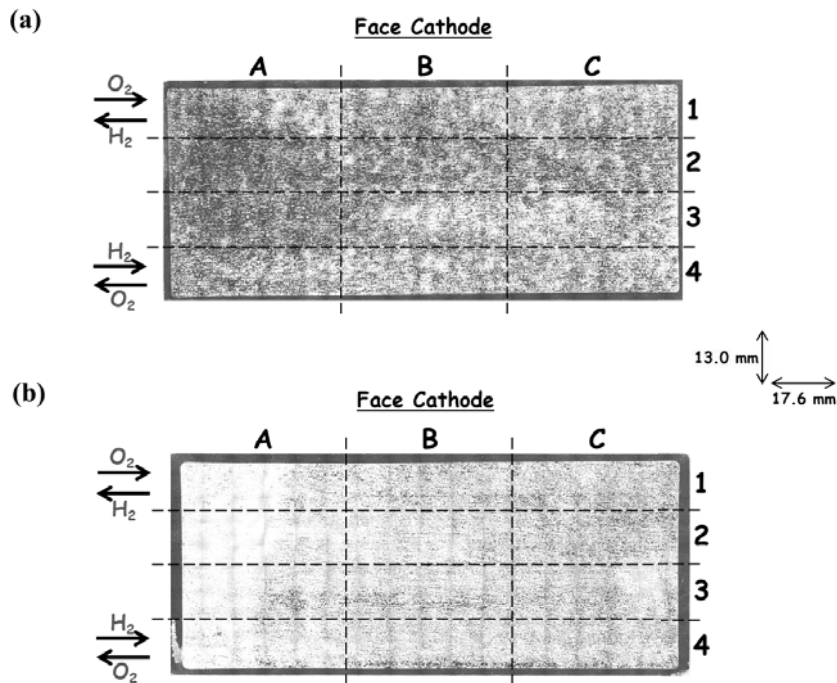


Figure 4. Image optique d'une membrane provenant d'un AME neuf (a) et vieilli (b) avec l'identification des zones et du sens des gaz.

Afin de quantifier cette perte de cohésion, des essais de traction ont été menés pour évaluer une énergie de cohésion électrode/membrane. Ces énergies de cohésion ont été représentées sur la **Figure 5**.

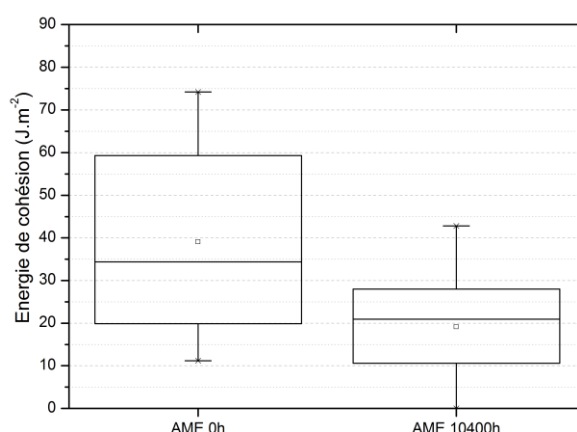


Figure 5. Energie de cohésion, évaluée par mesure de traction, d'AME neuf et vieilli 10400h dans les zones A2, A3, C2, C3.

On constate que l'énergie de cohésion diminue en moyenne de 39 J.m^{-2} à 19 J.m^{-2} après fonctionnement en pile. Ainsi, grâce aux observations qualitatives et aux mesures quantitatives, on peut conclure que l'électrode passe d'un comportement cohésif à un comportement adhésif. Ce phénomène est inverse à celui mis en évidence dans les cas d'AME CCM [5].

Par ailleurs, il est à noter que certaines zones de l'AME semblent plus touchées par la perte de cohésion membrane/électrode comme le met en évidence la **Figure 4(b)**. En effet, les zones A de la membrane vieillée sont beaucoup plus claires que les zones B et C. Pour quantifier cette hétérogénéité, des essais de traction ont été réalisés sur les différentes zones d'un même AME. Grâce à ces mesures de traction, une cartographie d'énergie de cohésion a pu être réalisée (**Figure 6**).

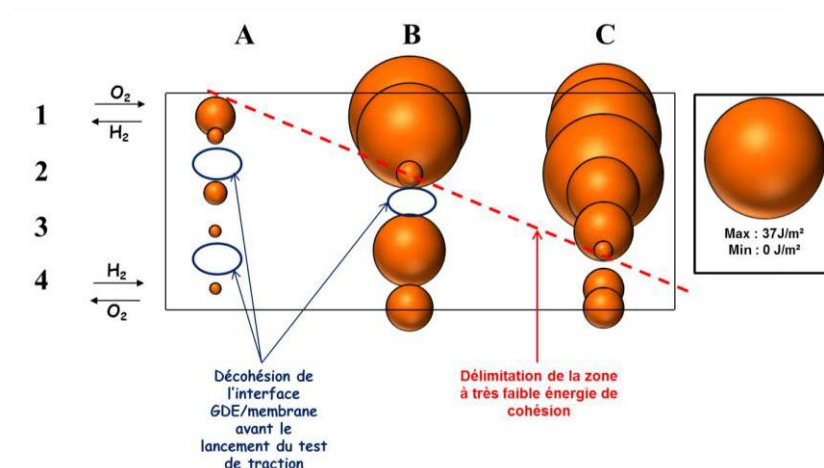


Figure 6. Représentation de l'énergie de cohésion évaluée par traction d'AME vieilli 10400h avec vue de dessus du côté cathode.

La cartographie en **Figure 6** met en avant une hétérogénéité d'énergie de cohésion dans laquelle les zones A se distinguent par de très faibles valeurs. Par ailleurs, la cartographie met en avant une zone de faible énergie de cohésion plus large que les zones A. Celle-ci est délimitée par une ligne rouge en pointillée sur la **Figure 6**. Les zones contenant peu de résidu d'électrode correspondent donc à des zones où l'énergie de cohésion est la plus faible.

1.2. Evolution de la morphologie de surface de l'électrode après vieillissement

Afin de compléter l'étude de l'interface électrode/membrane il est intéressant d'étudier la surface des électrodes. Les images en **Figure 7** représentent la surface de l'anode et la cathode neuve et vieillie côté membrane.

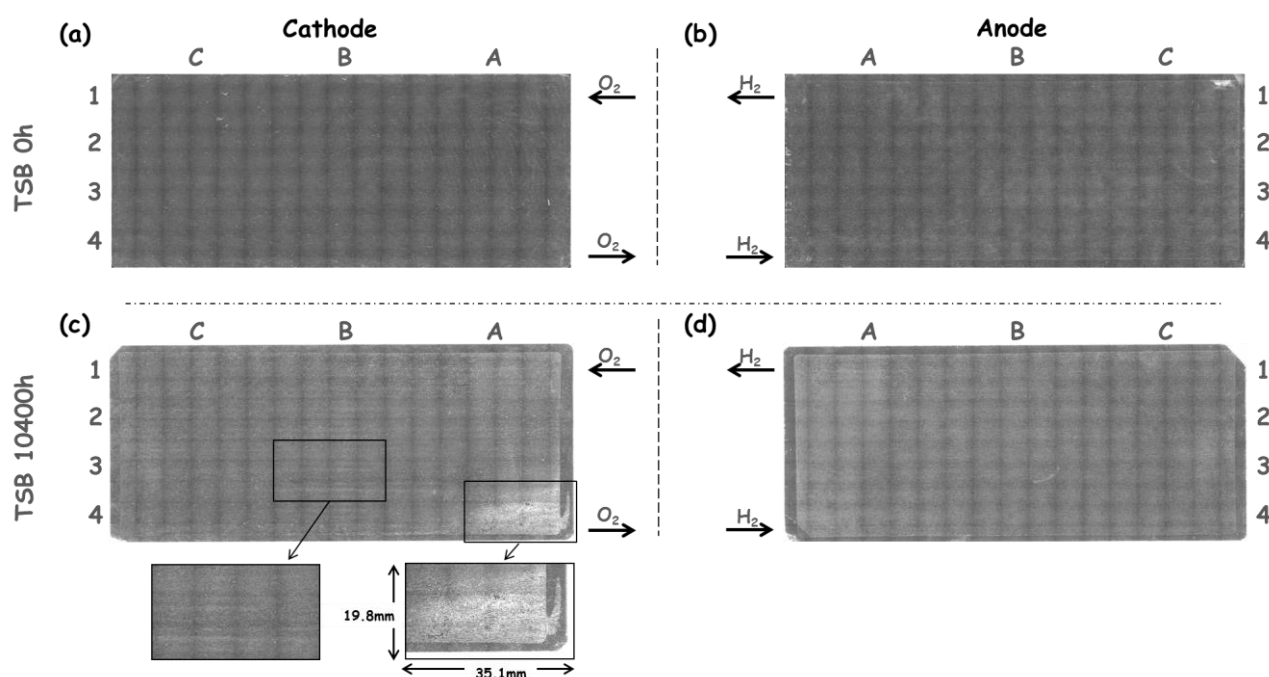


Figure 7. Image optique de la surface d'anode appartenant à un AME neuf (a) et vieilli 10400h (b) cathode appartenant à un AME neuf (c) et vieilli 10400h (d). Identification de certaines zones particulières.

La **Figure 7** montre que la surface des électrodes est beaucoup plus claire et hétérogène après 10400h de fonctionnement en pile. Les surfaces d'électrodes vieilles possèdent deux zones beaucoup plus claires en zone A pour les deux électrodes et à la frontière des zones C2/C3 pour l'anode. Elles correspondent aux mêmes zones de la membrane pour lesquelles très peu de résidus d'électrode sont observés (**Figure 4 (b)**).

Par ailleurs, la surface de la cathode vieillie (**Figure 7(d)**) révèle la présence de lignes régulières claires qui ne préexistent pas à l'état neuf. La corrélation entre les plans des plaques bipolaires et ces lignes claires a permis de les identifier comme étant les zones sous les canaux de gaz. Ainsi, les zones sous les dents et sous les canaux évoluent différemment après le fonctionnement en pile. Les zones sous les canaux étant en contact direct et permanent avec les gaz sont plus sujettes à la dégradation et/ou travaillent plus que les zones sous les dents. Le cas particulier des zones A et C2/C3, dans lesquelles la surface de l'électrode (sous la dent et le canal) est plus claire, peut provenir de la présence d'un bypass des gaz dû à une différence de pression entre canaux adjacents [6].

Il est à remarquer que la zone A4 de la cathode vieillie se différencie des autres zones par une surface très blanchâtre (**Figure 7(d)**). Cette zone particulière a été corrélée à la présence d'une déchirure de la membrane dans cette même zone. Cette observation étant un cas particulier, non représentatif de la majorité des GDE vieilles, elle ne sera pas détaillée ou suivie dans la suite de ce travail de recherche. Cette zone de forte dégradation est toutefois étudiée au laboratoire par Mr Gilles De Moor.

Une étude plus locale de ces hétérogénéités (zone claire/ zone sombre) a été réalisée par microscopie MEB. Les images des surfaces de GDE neuve et vieillie (zone A2) sont représentées en **Figure 8** et en **Figure 9**.

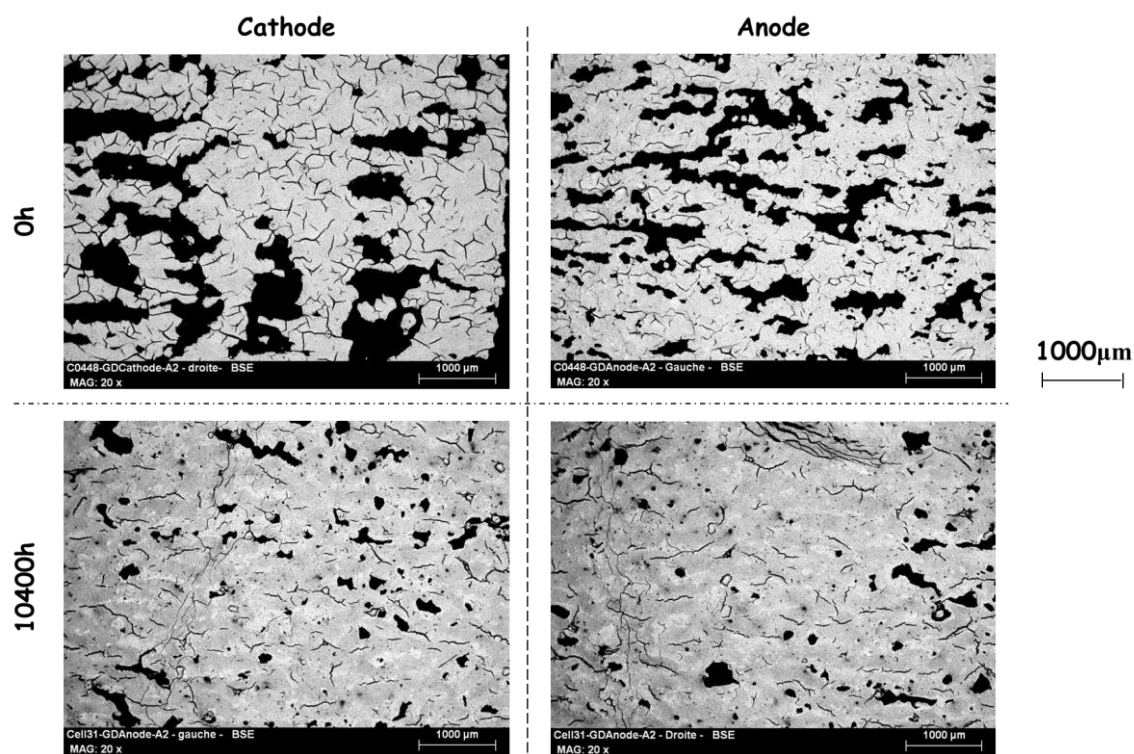


Figure 8. Image par microscopie MEB en mode « électrons rétrodiffusés » d'anode et cathode (zone A2) avant et après vieillissement.

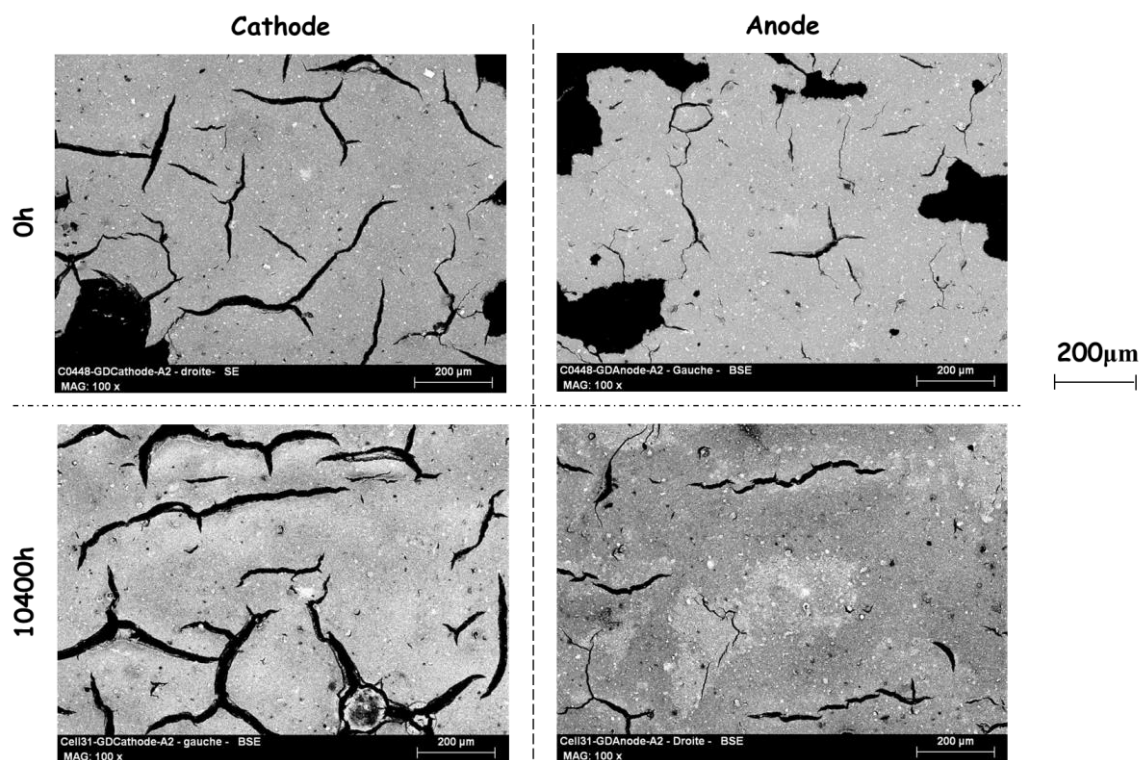


Figure 9. Image par microscopie MEB en mode « électrons rétrodiffusés » d'anode et cathode (zone A2) avant et après vieillissement.

La **Figure 8** montre la présence de zones très sombres qui semblent dépourvues d'électrode. Pour les électrodes neuves, on remarque une multitude de zones sans électrode tandis qu'après vieillissement celles-ci deviennent beaucoup moins nombreuses. Cela correspond donc à des zones où l'électrode est restée sur la membrane.

Par ailleurs, on remarque une hétérogénéité de contraste chimique à la surface de l'anode et la cathode vieillie qui n'apparaît pas à l'état neuf (**Figure 8**). On note la présence de lignes blanches discontinues (liserés) qui donnent un aspect marbré à la surface des électrodes vieilles. A plus fort grossissement (**Figure 9**), on constate que ces traits (liserés) correspondent à des zones horizontales discontinues plus claires que l'ensemble de l'électrode. L'analyse par électrons secondaires et rétrodiffusés a permis de conclure que ces zones claires et sombres correspondent à un contraste chimique. Les zones plus claires, qui correspondent à des éléments lourds, soulignent une concentration plus importante en platine. Afin de confirmer cela une cartographie et des mesures ponctuelles ont été réalisées par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometrie). Les mesures ponctuelles sur des grains très blanc, présents à l'état neuf et vieilli, ont confirmé qu'il s'agit de zones très concentrées en platine. Les cartographies et mesures ponctuelles réalisées sur les zones marbrées, visualisées sur les électrodes vieilles, ne montrent pas de différences. Il est possible que cette différence de concentration en platine se situe à l'extrême surface ce qui ne peut être mis en avant car l'analyse EDX se réalise dans une poire d'interaction de l'ordre de quelques microns.

L'absence de structure marbrée à l'état neuf souligne que la cause de cette hétérogénéité provient du vieillissement de l'électrode. Il serait intéressant de sonder ces hétérogénéités mais il n'est pas envisageable d'étudier des zones aussi petites (~centaines de microns) par les techniques utilisées dans ce travail de thèse.

Au terme de ces observations, nous avons mis en évidence le caractère hétérogène de la dégradation de l'électrode avec une diminution de l'épaisseur des électrodes, une diminution de la cohésion électrode/membrane et une différence de comportement des zones d'électrodes sous la dent et sous le canal de la plaque bipolaire. Tout ceci tend à mettre en avant une dégradation des électrodes. Par la suite, nous allons donc nous focaliser sur l'objet d'étude de cette thèse : la partie organique de l'électrode.

2. Structure chimique du ionomère de la couche active

2.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La détermination de la structure chimique du ionomère a été réalisée dans un premier temps par spectroscopie RMN ^{19}F à l'état solide. Les analyses RMN ^{19}F ont été effectuées sur les poudres d'électrodes, anodes et cathodes issues des GDE vieillie 10400h. Les spectres RMN ^{19}F obtenus sont représentés sur la **Figure 10**.

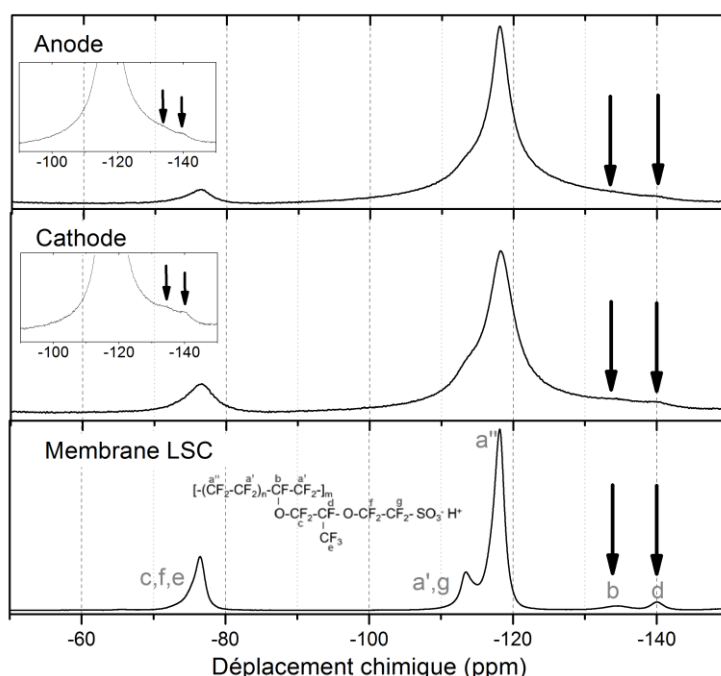


Figure 10. Spectre RMN ^{19}F à l'état solide d'une membrane commerciale Nafion® (type LSC) et d'électrodes (cathode et anode) extraites par décohésion mécanique des GDE d'AME vieilli 10400h.

On note la présence de deux larges massifs aux déplacements chimiques de -70 ppm et de -110 à -140 ppm. En comparant les spectres des électrodes à celui d'une membrane commerciale Nafion®, on constate que ceux-ci correspondent aux pics de résonance d'un ionomère de type LSC. De plus, on détecte la présence d'épaulements aux valeurs de déplacement chimique de -135 ppm et -140 ppm qui sont mis en avant par deux flèches sur les spectres de la **Figure 10**. Ces deux pics caractéristiques des groupements $-\text{CF}-$, notamment celui à -140 ppm, permettent d'identifier le ionomère comme un PFSA LSC.

Par ailleurs, les spectres du ionomère (cathode et anode) mettent en avant des largeurs de pics plus importantes que celles de la membrane Nafion®. Ces fortes largeurs créent une superposition des pics allant de -100 ppm à -145 ppm. L'élargissement des pics du ionomère peut être expliqué par la présence du platine qui est paramagnétique. La présence d'un métal

paramagnétique engendre des élargissements et des déplacements chimiques des pics de résonance. Notons que l'élargissement des pics du PFSA LSC en présence de Pt a déjà été observé dans la littérature [7].

Les valeurs d'IEC de ces ionomères ont été calculées, à partir de la méthode établie par Moukheiber et *al.*[8], et répertoriées dans le **Tableau 1**. Les valeurs d'IEC semblent relativement faibles. Il est difficile de conclure sur la pertinence de ces résultats étant donné la forte influence du Pt sur l'analyse RMN.

Tableau 1. Valeurs d'IEC du ionomère présent dans les électrodes évaluées via l'analyse RMN ^{19}F .

Echantillon	IEC
Cathode vieillie	0.65 ± 0.01
Anode vieillie	0.37 ± 0.02

En conclusion, le ionomère présent dans la cathode et l'anode est un PFSA LSC (Nafion®). Ainsi, la présence du ionomère dans l'ensemble de l'électrode peut être détectée par spectroscopie RMN ^{19}F malgré sa faible quantité et la présence de Pt. Néanmoins, l'influence du Pt sur l'analyse qui induit une superposition des pics de résonance peut mettre en doute les mesures d'IEC évaluées par cette technique. Ainsi, il ne semble pas judicieux d'utiliser l'analyse RMN à l'état solide pour suivre le ionomère. C'est pourquoi d'autres techniques de caractérisation ont été testées.

2.2. Spectroscopie Infrarouge (IRTF) en mode ATR (Attenuated Total Reflectance)

L'analyse par spectroscopie IRTF en mode ATR avec un cristal de germanium a été utilisée pour analyser la structure chimique du ionomère des électrodes. La **Figure 11** représente les spectres obtenus pour l'anode et la cathode d'un AME neuf dans la gamme de nombre d'onde allant de 1400 à 900 cm^{-1} .

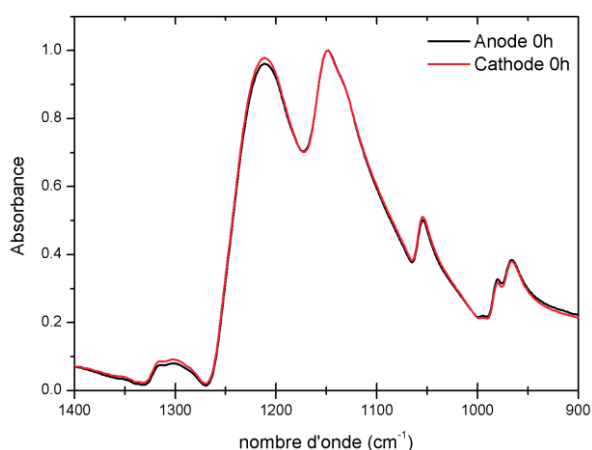


Figure 11. Spectres FTIR en mode ATR de GDE côté Cathode (rouge) et Anode (noir) dans la gamme de nombre d'onde allant de 1400 à 900cm⁻¹

La parfaite similitude des spectres IRTF de la cathode et de l'anode permet de conclure que la nature du ionomère est identique dans les deux électrodes. Les spectres IRTF montrent la présence de sept bandes d'absorptions répertoriées dans le **Tableau 2**. L'attribution des pics présentés dans le **Tableau 2** a été possible grâce à la littérature. Il est à noter que l'attribution du pic à 970 cm⁻¹ est toujours sujet à discussion. Selon la littérature [9-18], l'ensemble de ces pics (**Tableau 2**) correspondent aux liaisons chimiques caractéristiques des PFSA. La présence de la bande d'absorption à 983 cm⁻¹ (C-O-C), qui différencie le PFSA LSC du PFSA SSC, permet de conclure que le ionomère des électrodes est un PFSA LSC. Cela vient conforter le résultat précédemment obtenu en spectroscopie RMN ¹⁹F du solide.

Tableau 2. Liste et identification des bandes d'absorptions détectées dans les électrodes par FTIR en mode ATR. ν , vibration ; ν_s , vibration symétrique ; ν_{as} , vibration asymétrique ; s, forte ; m, moyenne ; w, faible et sh, épaulement.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution [9-18]
1302 sh	ν (C-C)
1205 s	ν_{as} (CF_2), ν_s S=O (SO_3H)
1144 s	ν_{as} (CF_2)
1126 sh	ν_{as} S=O (SO_3^-)
1055 m	ν_s (SO_3^-)
983 m	CFRCF_3 , $\nu_s(\text{COC})$
970 m	$\nu_s(\text{COC})$ [9, 16, 18]
	(CF) [13, 15, 17]

Les électrodes des AME vieillis ont été également étudiées par spectroscopie IRTF. La **Figure 12** représente la superposition des spectres IRTF des électrodes neuve et vieillie. Les **Figure 12 (a)** et **(b)** correspondent respectivement à l'analyse de la cathode et de l'anode.

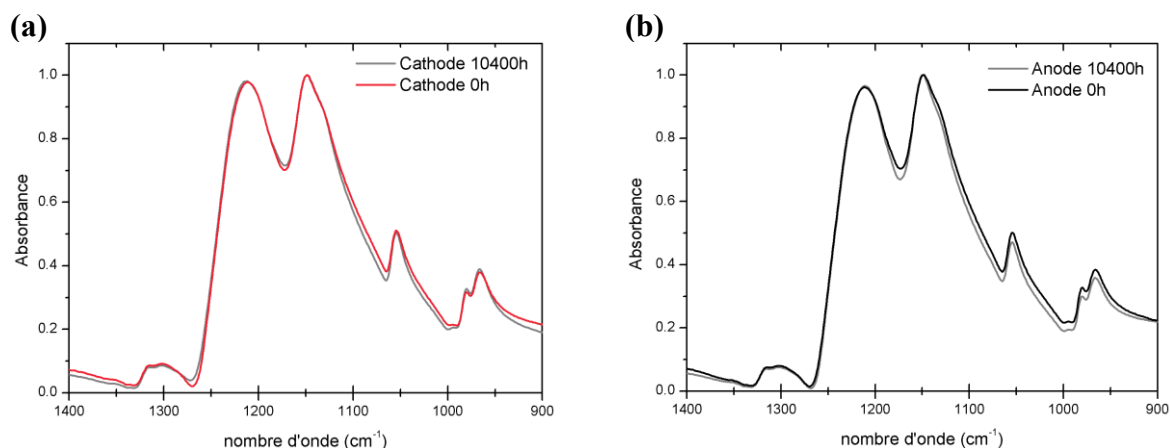


Figure 12. Spectres FTIR, en mode ATR, dans la gamme de nombre d'onde allant de 1400 à 900 cm^{-1} de GDE côté (a) cathode et (b) anode avec comparaison neuve et vieillie 10400h.

Pour les deux électrodes, on n'observe aucune évolution des pics d'absorbance après vieillissement, ce qui peut souligner l'absence de changement significatif de structure chimique ou un changement égal à la sensibilité de la spectroscopie IRTF. On constate une

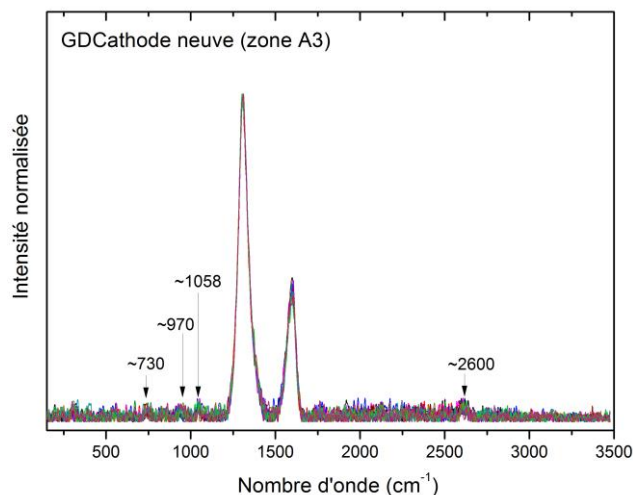
légère variation d'intensité de pic qui est relative à un contact plus ou moins fort entre la couche active et le cristal de germanium.

L'analyse par spectroscopie IRTF en mode ATR a permis d'identifier avec certitude la structure chimique du ionomère des cathodes et anodes comme étant un PFSA LSC. La comparaison entre électrodes (anode et cathode) neuves et vieilles ne met en avant aucune dégradation chimique du ionomère détectable par cette technique non sensible aux faibles variations (<10 %) des fonctions chimiques. Il n'est également pas possible de déterminer une IEC précise par cette technique pour deux raisons : l'incertitude liée à la méthode IR, comme nous avons pu le montrer au sein du laboratoire [8], à laquelle s'ajoute la réponse du carbone dans le spectre qui induit une grande erreur sur les aires relatives utilisées pour évaluer l'IEC. Toutefois, il est possible d'estimer un ordre de grandeur d'IEC du ionomère de 1.2 ± 0.3 . Afin d'évaluer une valeur d'IEC précise et d'étudier son évolution après vieillissement, d'autres techniques ont été employées.

2.3. Spectroscopie Raman

En complément de la spectroscopie IRTF, les électrodes ont été analysées par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus par mesure confocale d'une électrode de GDCathode neuve et vieilles sont représentés dans la **Figure 13**. Ceux-ci ont été superposés afin de déceler la présence de pics parmi l'oscillation du bruit de fond.

(a)



(b)

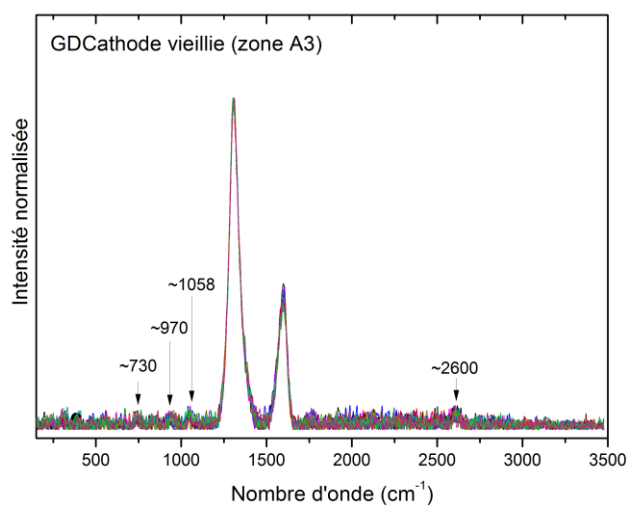


Figure 13. Spectres Raman d'une GDCathode (a) neuve et (b) vieillie. Superposition des spectres obtenus en mode confocal (selon l'axe z, c'est-à-dire dans l'épaisseur de la GDE).

Les spectres Raman de la cathode neuve (**Figure 13(a)**) montrent la présence de trois pics à environ 1604, 1309 et 2600 cm⁻¹. Selon la littérature [19-22] et comme l'illustre la **Figure 14**, ces pics sont respectivement caractéristiques de la phase amorphe du carbone (D-desorder) pour le pic à 1604 cm⁻¹ et de la phase cristalline du carbone (G-graphite) pour les pics 1309 et 2600 cm⁻¹. Ainsi, l'ensemble de ces trois pics représente le signal du carbone de l'électrode.

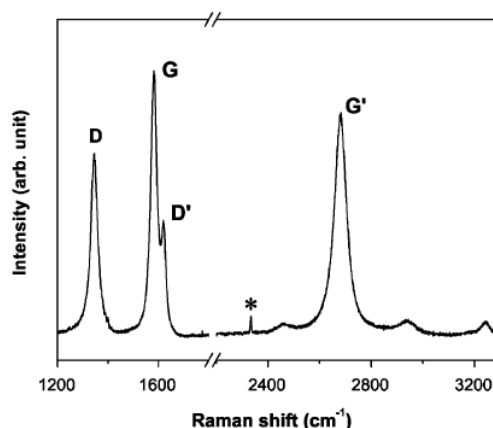


Figure 14. Spectre Raman d'un échantillon de graphite avec identification des pics : D, D' – phase amorphe, G, G' – phase cristalline[22].

Par ailleurs, la superposition de l'ensemble des spectres réalisés lors de la mesure confocale a permis de détecter la présence de pics dans le bruit de fond. Trois pics ont été décelés à 1058, 970 et 730 cm^{-1} . La littérature [11, 23-26] ainsi que le spectre Raman d'une membrane PFSA LSC représenté en **Figure 15** nous permettent d'identifier ces pics comme étant caractéristique du PFSA LSC. En effet, ceux-ci correspondent respectivement aux groupements $-\text{SO}_3^-$, C-O-C (caractéristique de la chaîne latérale) et au groupement $-\text{CF}_2-$. Ainsi, l'identification de ces pics nous permet de deviner la présence du ionomère.

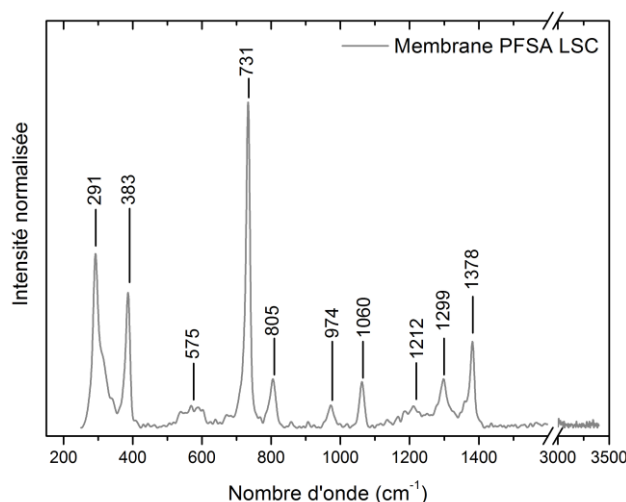


Figure 15. Spectre Raman d'une membrane PFSA LSC obtenue à température ambiante ($\lambda = 785 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW}$)

L'ensemble des observations faites pour la cathode neuve se retrouve dans le cas de la cathode vieillie (**Figure 13(b)**). Aucune observation supplémentaire ou différente n'est détectée.

Les intensités des signaux du ionomère sont trop faibles pour identifier l'ensemble des groupements du PFSA LSC. Cette technique n'est pas assez sensible pour sonder la présence du ionomère parmi le noir de carbone et donc ne peut pas être utilisée pour suivre l'évolution de la structure chimique du ionomère après fonctionnement.

3. Etude physico-chimique de la dégradation du ionomère à l'état solide

3.1. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG/MS)

3.1.1. Ensemble GDE : identification

Les ensembles GDCathode et GDAnode ont été analysés par thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse, à l'état neuf et vieilli, afin d'identifier et quantifier les différents composants de la GDE. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte jusqu'à 700°C puis sous atmosphère oxydante de 700 à 1000°C afin de dégrader la totalité du carbone.

La **Figure 16** représente les pertes de masse, et leurs dérivées, de la GDCathode neuve.

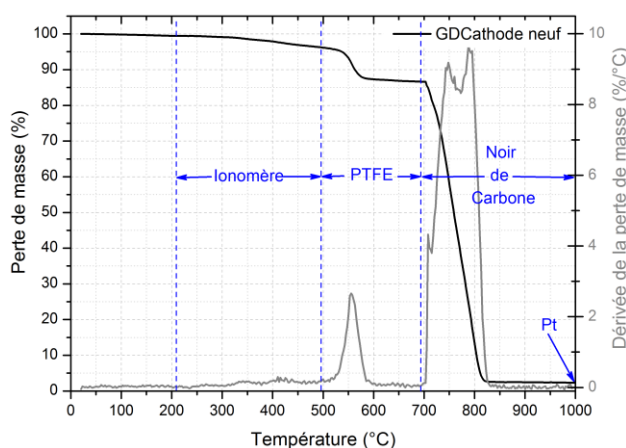


Figure 16. Perte de masse et sa dérivée obtenues par analyse ATG d'une GDCathode neuve en fonction de la température. Identification des différentes pertes de masse et du résidu : ionomère, PTFE, noir de carbone, Pt.

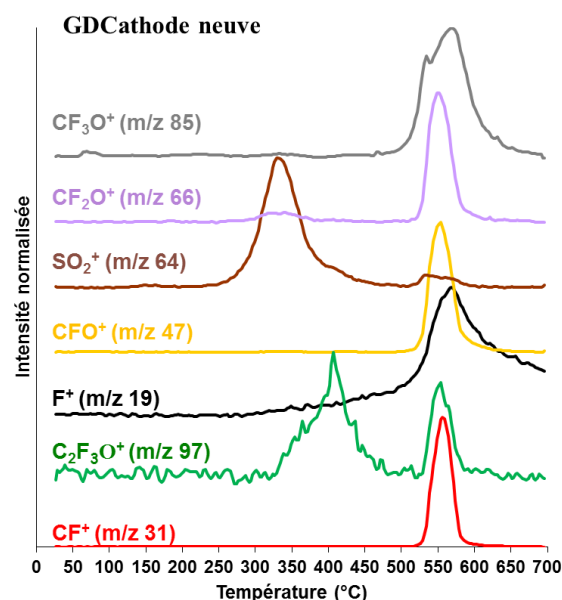


Figure 17. Signal des fragments m/z en fonction de la température, obtenus par ATG/MS, d'une GDCathode neuve. Identification de chaque fragment caractéristique.

La décomposition thermique de la GDCathode montre plusieurs étapes de dégradation.

La première perte de masse pouvant apparaître entre 30 et 210°C est associée à d'éventuelles traces de molécules d'eau.

Ensuite les pertes de masse de 210-490°C et 490-690°C ont été identifiées, grâce à la littérature [27-32], comme étant respectivement le liant polymère PFSA et le PTFE. De plus, les fragments m/z caractéristiques des PFSA (**Tableau 2** de la *partie II 2.1.1* et [27]) ont été suivis par spectroscopie de masse (**Figure 17**) pour confirmer ces attributions.

Ainsi, cette technique permet de détecter dans la gamme de température allant **210-490°C** les fragments suivants (**Figure 17**) :

- m/z 64 (SO_2) caractéristique du groupement sulfonique, qui se dégrade majoritairement entre 200 et 450°C.
- m/z 66 (CF_2O^+) caractéristique du ionomère, qui présente un pic de faible intensité entre 250 et 375°C.
- m/z 97 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{O}^+$) caractéristique de groupement perfluorocétone, qui présente un pic entre 300 et 450°C.

La présence de ces trois fragments suggère la dégradation de la chaîne latérale dans cette gamme de température allant de 250 à 450°C.

Pour les températures allant de **490°C à 690°C** on détecte la présence de pics intenses correspondants aux fragments CF^+ (m/z 31), $\text{C}_2\text{F}_3\text{O}^+$ (m/z 97), F^+ (m/z 19), CFO^+ (m/z 47), CF_2O^+ (m/z 66) et CF_3O^+ (m/z 85). L'ensemble de ces pics sont caractéristiques de la dégradation du PTFE. L'identification de la dégradation thermique du PTFE via ces différents fragments a été validée par un test ATG/MS d'un échantillon de PTFE.

Enfin, la perte de masse allant de 700 à 1000°C correspond à l'oxydation du carbone. On note par ailleurs la présence d'un résidu qui représente le dernier élément de l'électrode : le Pt.

L'identification des différentes pertes de masse présentes dans la GDE est clairement établie. Néanmoins les deux étapes de dégradation du fragment m/z 64 (SO_2) caractéristique de la dégradation des ionomères PFSA [8, 27] ne sont pas visibles (**Figure 17**). De plus, l'intensité des fragments CFO^+ , CF_3O^+ et CF_2O^+ est très faible. On peut donc penser que la présence de noir de carbone, provenant de l'électrode et de la GDL, en grande quantité écrase

le signal du ionomère. C'est pourquoi il sera intéressant d'étudier la poudre d'électrode pour diminuer la proportion de noir de carbone dans l'échantillon analysé.

3.1.2. Ensemble GDE : quantification

L'identification des pertes de masse permet d'évaluer la quantité des différents composants de la couche active. Les quantités de ionomère, PTFE, noir de carbone et Pt des GDCathodes et GDAnodes neuves ont été détaillées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Quantité de ionomère, de PTFE, de noir de carbone et de Pt (évaluée par ATG) des GDE neuves et vieilles.

	Quantité (%wt)			
	Ionomère	PTFE	Carbone	Pt
GDCathode 0h	2.4 ± 0.5	9.3 ± 0.3	85.6 ± 0.6	2.8 ± 0.4
GDAnode 0h	1.8 ± 0.3	9.8 ± 0.2	87.1 ± 0.4	1.5 ± 0.4
GDCathode 10400h	2.5 ± 0.2	10.8 ± 0.6	82.9 ± 1.1	3.8 ± 0.6
GDAnode 10400h	1.6 ± 0.4	11.2 ± 0.4	85.6 ± 1.1	1.6 ± 0.4

On remarque que la GDE, à l'état neuf, contient une faible quantité de ionomère environ 2.4 %wt en cathode et 1.8 %wt en anode. La quantité de Pt est du même ordre de grandeur que celle du ionomère. Les quantités de PTFE et de noir de carbone sont respectivement égales à environ 10 et 87 %wt.

La comparaison des pertes de masse des différents éléments avant et après vieillissement ne montre pas de forte évolution (**Tableau 3**). Dans le cas du ionomère, la quantité avant et après vieillissement semble constante, à l'incertitude près (**Figure 18**). Les quantités des différents éléments pouvant être faussées par la variation de l'élément majeur de l'échantillon (noir de carbone), il serait intéressant d'étudier des rapports de quantité. En s'appuyant sur une étude de dégradation ex-situ [33] montrant une faible variation de la quantité de PTFE dans la GDL/MPL et la faible variation de quantité du PTFE mesurée (**Tableau 3**), nous allons considérer la quantité (%wt) de ionomère par rapport à celle du PTFE (**Figure 19**). La **Figure 19** met en avant une tendance à la diminution du rapport des quantités de ionomère par rapport au PTFE après vieillissement. La diminution de ce rapport se produit aussi bien à la cathode qu'à l'anode. Le vieillissement semblerait donc induire une petite perte de ionomère au sein des électrodes.

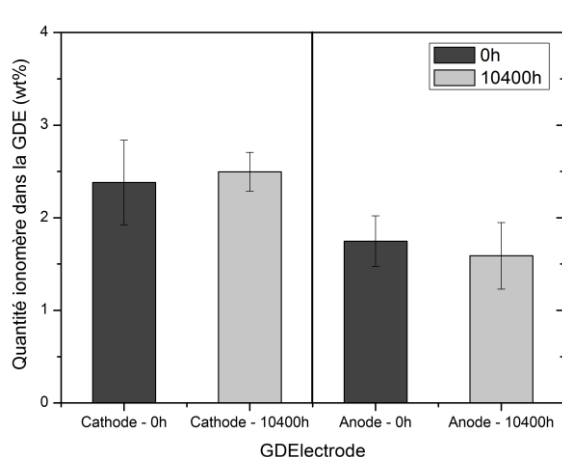


Figure 18. Fraction massique de ionomère dans la GDE, cathode et anode, d'AME neuf et vieilli.

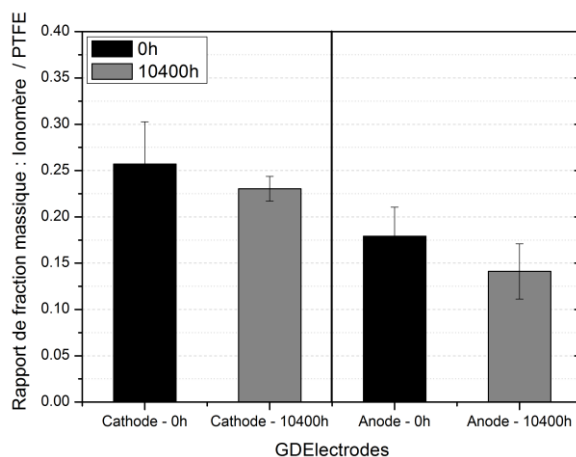


Figure 19. Rapport de la fraction massique de ionomère avec celle du PTFE. Comparaison entre GDE neuf et vieilli pour la cathode et l'anode.

L'étude de l'ensemble de la GDE pointe la faible sensibilité du ionomère, dont les deux étapes de dégradation du fragment SO_2 ne sont pas visualisées, en raison de la prépondérance du carbone. Afin de s'affranchir de cette prépondérance du carbone et être plus sensible au ionomère, l'analyse a été réalisée sur de la poudre d'électrode.

3.1.3. Poudre d'électrode : identification

L'identification des pertes de masse pour la poudre d'électrode est identique à celle de la GDE (vue précédemment). La **Figure 20** représente la perte de masse, sa dérivée et l'identification des différentes pertes de masse pour la cathode neuve.

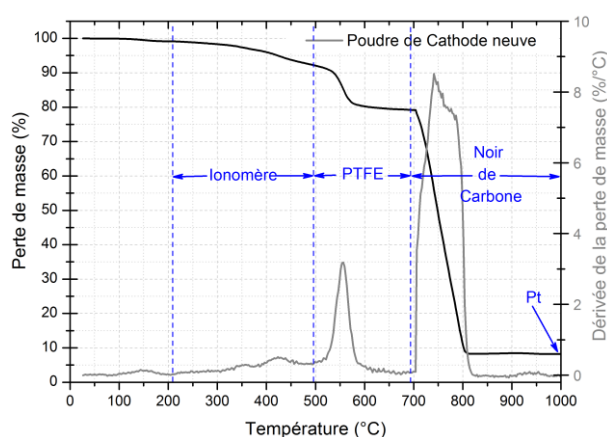


Figure 20. Perte de masse et sa dérivée obtenues par analyse ATG d'une poudre de cathode neuve. Identification des différentes pertes de masse et du résidu.

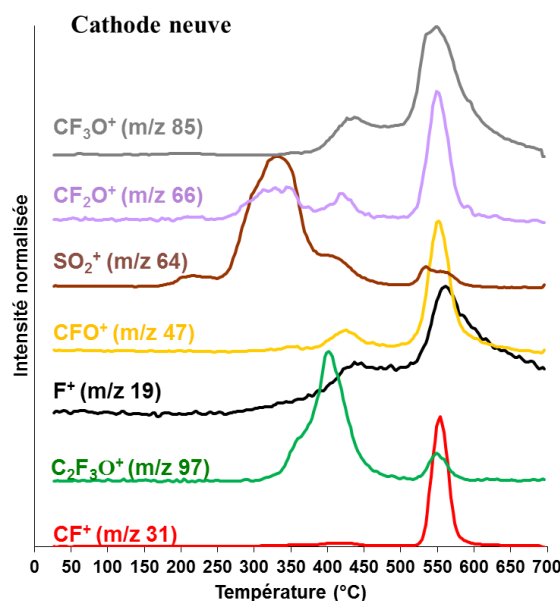


Figure 21. Signal des fragments m/z en fonction de la température, obtenus par ATG/MS, d'une Cathode neuve. Identification de chaque fragment caractéristique.

La **Figure 20** met en avant la présence de PTFE (500-700°C), ce qui souligne clairement que la décohésion mécanique de l'électrode ne se fait pas sans récupération partielle de la couche microporeuse contenant du PTFE. La présence de carbone étant beaucoup plus faible que pour la GDE, la perte de masse du ionomère est plus marquée. On observe, de manière plus visible, les deux pertes de masse du ionomère entre 210 et 490°C (**Figure 20**).

Les fragments de masse m/z de la poudre d'électrode neuve (**Figure 21**) montrent des signaux plus intenses dans la gamme de température correspondant à la dégradation du ionomère (210-490°C).

Le fragment m/z 64 caractéristique du SO₂ montre deux étapes, de 210 à 375°C et de 375°C à 490°C, avec un pic plus intense pour la première étape. Ainsi, le groupement sulfonique se dégrade majoritairement de 210-375°C.

Les fragments de masse m/z caractéristiques des autres groupements de la chaîne latérale: CFO⁺ (m/z 47), CF₂O⁺ (m/z 66), CF₃O⁺ (m/z 85), C₂F₃O⁺ (m/z 97) se dégradent en deux étapes. On note une première étape de dégradation de 210-375°C et une deuxième étape

de 375-490°C. Dans le cas des fragments caractéristiques du squelette du ionomère : CF^+ (m/z 31) et F^+ (m/z 19), la dégradation se produit au-delà de 375°C.

Ainsi, conformément à la littérature [27-30], on conclut que la première étape de dégradation du ionomère de **210** à **375°C** correspond principalement à la désulfonation (SO_2 m/z 64) du Nafion® ainsi que la dégradation d'une partie de la chaîne latérale. La deuxième étape de **375** à **490°C** correspond à la fin des étapes de dégradation de la chaîne latérale / groupement sulfonique et le début de la dégradation de la chaîne principale.

3.1.4. Evolution IEC après vieillissement

L'IEC des PFSA peut être évaluée par décomposition du fragment m/z 64 (SO_2) comme Moukheiber et *al.* [8] a pu le mettre en évidence. En effet, la décomposition de m/z 64 des membranes PFSA en deux gaussiennes permet d'obtenir une IEC grâce à la température maximale de la première gaussienne. Toutefois les courbes de mesure d'IEC par cette méthode est possible si le rapport des aires des deux gaussiennes est de 62%. Dans le cas du ionomère PFSA LSC des électrodes, le profil du fragment m/z 64 est très différent de celui des membranes (**Figure 22**).

Le fragment ne peut être décomposé avec seulement deux gaussiennes. De plus, le rapport de 62% n'est pas retrouvé dans le cas du PFSA des électrodes. L'étude de la décomposition du fragment m/z 64 a été réalisée sur des ionomères commerciaux en solution pour établir une courbe d'étalonnage. Aucune corrélation n'a été trouvée. La détermination de l'IEC par l'étude du fragment m/z 64 n'est donc pas possible pour le ionomère présent dans les électrodes.

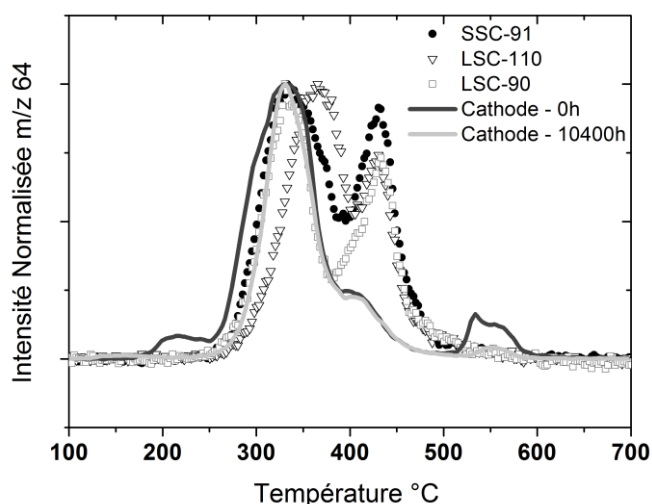


Figure 22. Comparaison du fragment m/z 64 (SO_2) en fonction de la température d'échantillon solide de membrane et poudre d'électrode d'AME neuf et vieilli.

3.1.5. Poudre d'électrode : quantification

L'évaluation de fraction massique des différents composants a été réalisée sur les poudres d'électrodes mais ne semble pas judicieux d'être suivi. En effet, la fraction massique dans le cas des poudres ne peut être représentative de l'ensemble de l'électrode car dépendante du prélèvement effectué. Seul la fraction massique du ionomère au regard de celle du Pt sera étudié. Car, on observe que la quantité de Pt dans les électrodes, tout comme dans les GDE, est proche des valeurs du ionomère (**Tableau 4**). Une forte interaction entre le ionomère et le Pt semble exister.

Tableau 4. Quantité de ionomère et de Pt (évaluée par ATG) des poudres d'électrodes neuves et vieilles.

	Quantité (%wt)	
	Ionomère	Pt
Cathode 0h	9.5 ± 3.0	10.2 ± 3.6
Anode 0h	7.4 ± 0.9	7.5 ± 0.7
Cathode 10400h	11.1 ± 2.3	10.7 ± 2.3
Anode 10400h	6.7 ± 1.0	5.8 ± 2.1

3.1.6. Relation ionomère / catalyseur

La **Figure 23** représente la quantité massique de Pt en fonction de celle du ionomère pour les poudres d'électrodes et GDE neuves et vieilles.

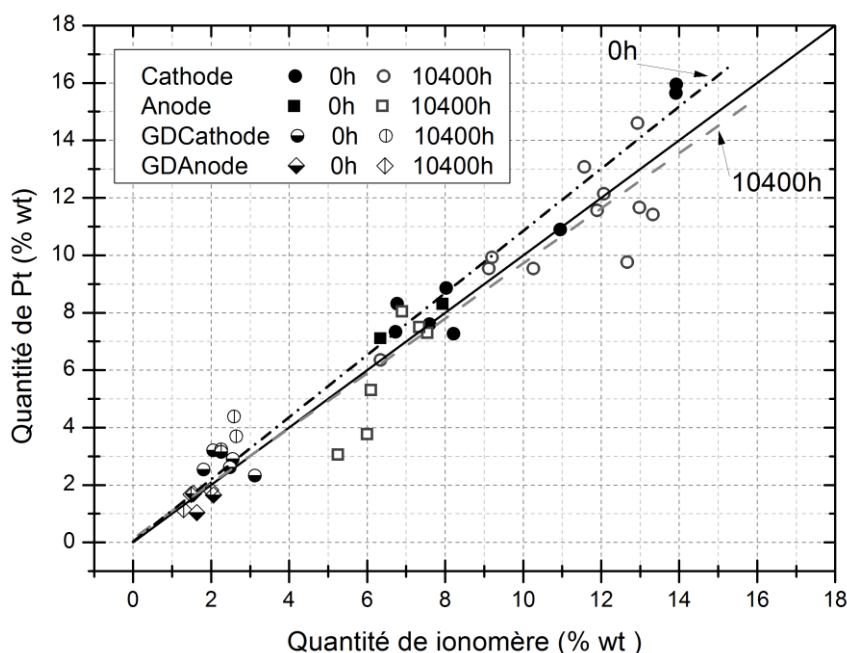


Figure 23. Quantité de catalyseur Pt en fonction de la quantité de liant polymère PFSA LSC déterminée par analyse thermogravimétrique.

Chaque électrode ou GDE est identifiée avec un symbole plein ou semi-plein pour les éléments neufs et un symbole creux pour les éléments vieillis. Il est intéressant de noter qu'une étroite relation linéaire apparaît entre la quantité de Pt et de liant ionomère. Cette corrélation existe à la fois pour les éléments à l'état neuf et vieilli. Cette corrélation reste forte même après le fonctionnement en pile.

Dans un premier temps, on constate que quel que soit l'échantillon étudié les points suivent une loi linéaire de pente d'environ 1 pour la cathode et l'anode. Cette étroite interaction est très certainement due au procédé de mise en œuvre des encres. Il est connu que certaines encres [34] sont fabriquées par une étape de mise en solution du Pt avec le liant polymère par centrifugation avant l'ajout du support carboné ce qui donne une meilleure imprégnation du liant sur le catalyseur.

Dans un second temps, l'analyse des relations linéaires liant la quantité de Pt à celle du ionomère avant et après vieillissement met en avant une diminution de la valeur de pente (**Tableau 5**). Cette diminution souligne, qu'après fonctionnement en pile, 10% de Pt par rapport à la quantité de ionomère est perdu des électrodes. La perte de catalyseur des électrodes est un phénomène connu et déjà mis en évidence [35, 36].

Tableau 5. Valeurs de pente des courbes de la quantité de Pt en fonction de celle du ionomère

	Pente
Cathode 0h	1.08 ± 0.03
Cathode 10400h	0.97 ± 0.04
Anode 0h	1.09 ± 0.02
Anode 10400h	0.91 ± 0.09

3.2. Etude par diffraction des rayons X

Une analyse par DRX a été réalisée afin de compléter l'analyse chimique de poudre d'électrode. Tout comme les précédentes méthodes de caractérisation, le suivi de dégradation a été réalisé à la fois pour les électrodes d'AME neuf et vieilli. Le spectre de DRX a été enregistré dans une gamme d'angle de diffraction 2θ allant de 10 à 30°. Il a été choisi d'étudier les zones caractéristiques d'entrée et sortie des gaz (A1 et A4) ainsi que deux zones correspondant à un coude de canaux des gaz (C1 et C4).

La **Figure 24** et la **Figure 25** représentent les spectres de DRX obtenus respectivement pour les poudres de cathode et anode à l'état neuf et vieilli pour les différentes zones d'AME.

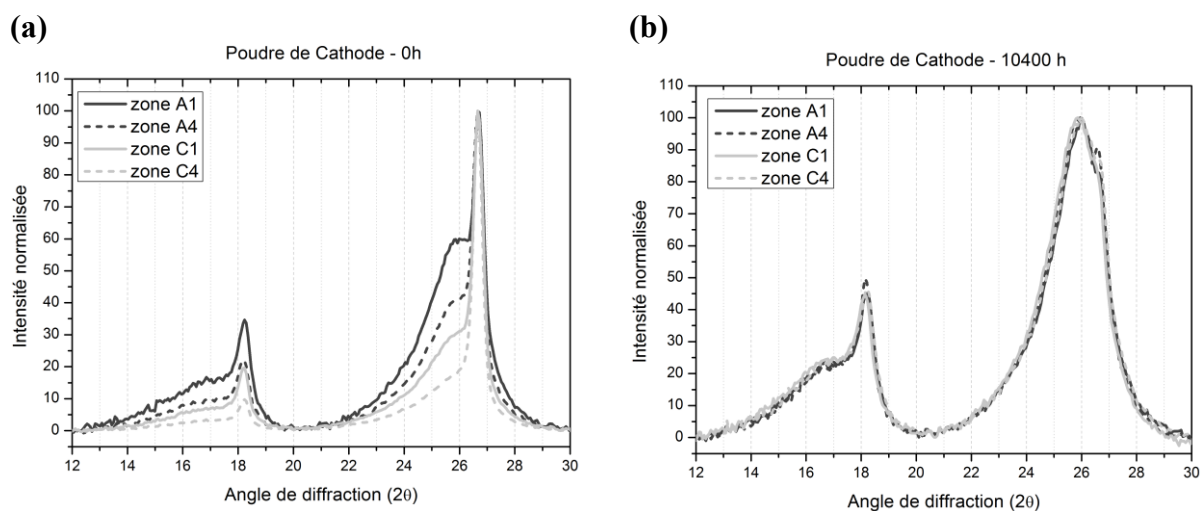


Figure 24. Diffractogramme DRX de la cathode (a) neuve et (b) vieillie.

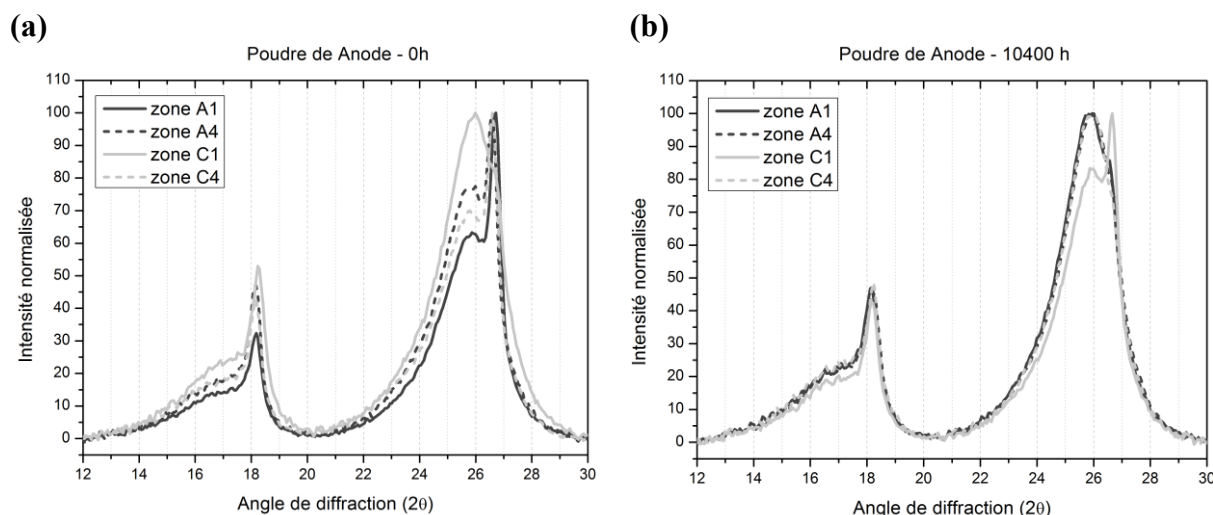


Figure 25. Diffractogramme DRX de l'anode (a) neuve et (b) vieillie.

Dans la gamme d'angle de diffraction étudiée, les spectres mettent en avant la présence de deux massifs entre 12-20° et 20-30° correspondant respectivement à la phase organique polymère Nafion® [5, 8, 37-40] et au support carboné [38, 41]. On constate aussi la présence de pics fins, représentatifs d'une phase ordonnée (c'est-à-dire une phase cristalline), apparents à environ 18° et 27°. Ces deux pics cristallins sont caractéristiques du PTFE (JCPDS 47-2217)[42] et du graphite (JCPDS 41-1487). La présence du PTFE, comme expliqué dans l'analyse ATG, provient de la couche MPL (couche étroitement liée à la GDL) partiellement récupérée lors de l'extraction par décohésion mécanique de la poudre d'électrode. Les spectres bruts normalisés à l'état neuf, représentés en **Figure 24(a)** et **Figure 25(a)**, montrent une forte hétérogénéité du signal du carbone selon les zones. Cette hétérogénéité disparaît après vieillissement (**Figure 24(b)** et **Figure 25(b)**). Cette observation est valable pour la cathode et l'anode. De plus, on observe une très forte diminution du pic cristallin du graphite ($\approx 27^\circ$) après 10400h de fonctionnement pour la cathode et l'anode.

Afin d'étudier l'évolution des phases polymères (PTFE et PFSA), les spectres de DRX ont été normalisés par rapport au maximum du pic de la gamme d'angle de diffraction allant de 10 à 20° (**Figure 26** et **Figure 27**).

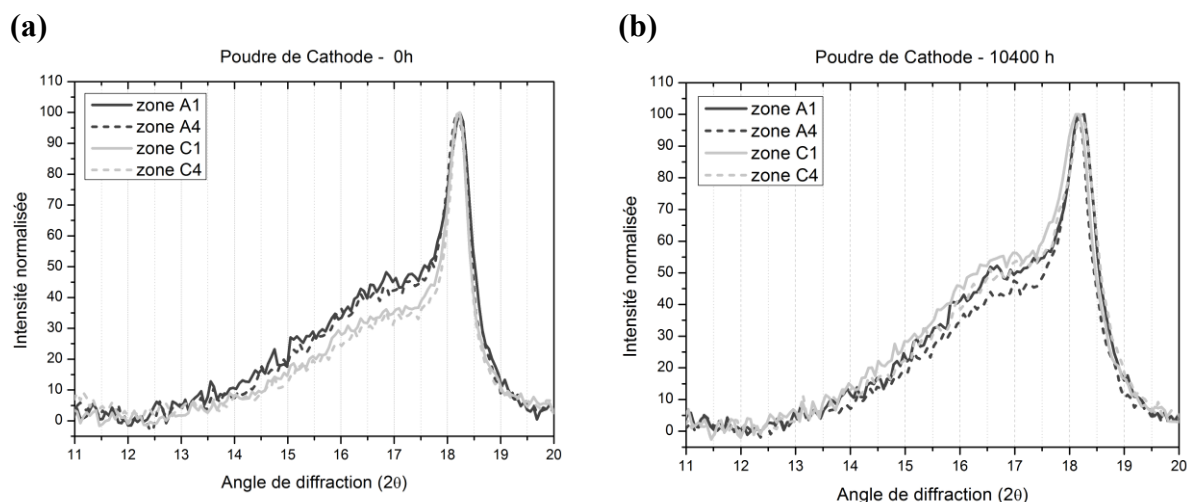


Figure 26. Diffractogramme DRX des polymères PTFE et PFSA de la cathode (a) neuve et (b) vieillie.

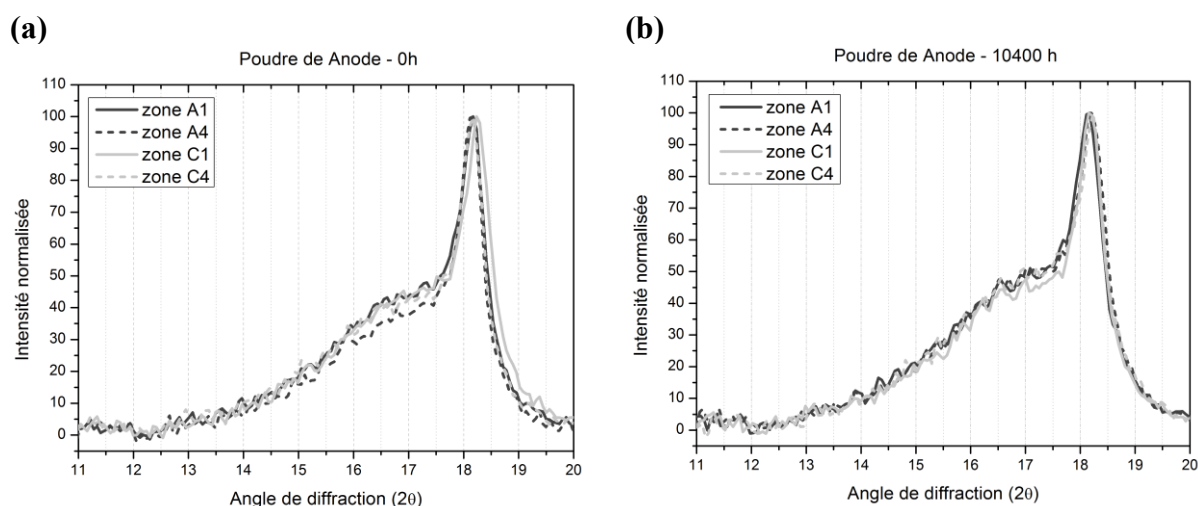


Figure 27. Diffractogramme DRX des polymères PTFE et PFSA de l'anode (a) neuve et (b) vieillie.

Tout comme le carbone, les spectres de DRX des polymères PTFE et PFSA montrent une certaine hétérogénéité selon les zones pour la cathode (**Figure 26(a)**) et l'anode (**Figure 27(a)**) à l'état neuf. Après vieillissement, on observe que cette hétérogénéité s'atténue pour la cathode (**Figure 26(b)**) et disparaît pour l'anode (**Figure 27(b)**). Il est difficile de différencier l'évolution relative au PTFE de celle relative au PFSA sur ces spectres bruts. Il est donc nécessaire de décomposer le signal afin d'en extraire les contributions de chacun des polymères pour ensuite étudier individuellement leur évolution.

Afin d'extraire des informations sur les taux de cristallinité du PTFE, du PFSA et du carbone, une décomposition des signaux DRX a été réalisée à l'aide de plusieurs fonctions gaussiennes.

Dans un premier temps, le PTFE a été considéré comme purement cristallin avec une contribution à 18°. Mais, cette décomposition du signal donne des valeurs de quantité de PTFE beaucoup plus faibles que celles évaluées par mesure ATG sur ces mêmes poudres, comme l'illustre le **Tableau 6**.

Tableau 6. Quantité de ionomère de PTFE évaluée par ATG et DRX des poudres d'électrodes neuves et vieilles.

	Quantité (%wt)	
	PTFE (ATG)	PTFE (DRX)
Cathode 0h	20.6 ± 6.8	4.7 ± 1.0
Anode 0h	23.6 ± 2.1	6.2 ± 1.2
Cathode 10400h	24.6 ± 5.3	4.9 ± 0.3
Anode 10400h	26.9 ± 1.0	5.7 ± 1.1

Ainsi, pour réaliser une décomposition plus correcte, la quantité de PTFE (par rapport à l'ensemble des phases polymères PFSA et PTFE) a été imposée comme étant celle obtenue par analyse ATG sur le même échantillon. Cette approche a permis de mettre en évidence que le PTFE possède aussi une composante amorphe ($\approx 17^\circ$) comme cela a pu être décrit dans la littérature [42].

Par ailleurs, le signal DRX des PFSA LSC [5, 8, 37] et SSC [8] ainsi que les membranes intermédiaires de type 3M [39] est décrit comme résultant de la superposition d'un ou deux signaux de la phase amorphe ($2\theta \approx 16^\circ$ [5, 37-39]) et d'un signal de la phase cristalline ($2\theta \approx 17.5^\circ$ [5, 8, 37-39]) des chaînes perfluorocarbonées du PFSA. De plus, l'analyse DRX de solution commerciale lyophilisée de ionomère Nafion® a été réalisée (Annexe 1) et confirme les résultats de la littérature. Ainsi, la décomposition du signal du ionomère a été réalisée à l'aide de deux gaussiennes qui représentent la contribution de la phase amorphe et de la phase cristalline.

La **Figure 28** représente le signal obtenu par DRX sur une poudre de cathode neuve avec la décomposition de chaque massif et l'identification de chacune des gaussiennes.

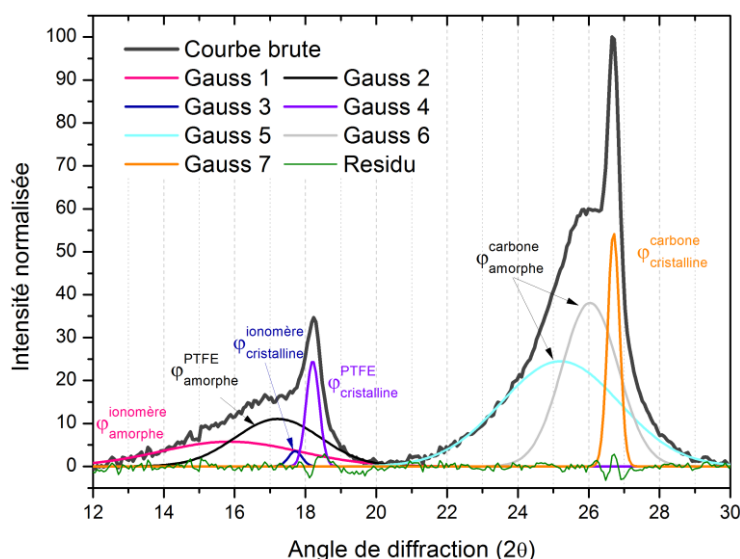


Figure 28. Décomposition du spectre de DRX d'une poudre de cathode neuve (zone A1) et identification des différentes gaussiennes.

Les diverses gaussiennes, utilisées pour la décomposition, sont positionnées aux différents angles et attribuées aux différents groupements comme suit:

- Gaussienne 1 (rose) : phase amorphe du liant polymère ($2\theta=15.5^\circ$)
- Gaussienne 2 (noir) : phase amorphe du PTFE ($2\theta=17.1^\circ$)
- Gaussienne 3 (bleu) : phase cristalline du liant polymère ($2\theta=17.5^\circ$ et $\text{FWHM}=0.45$)
- Gaussienne 4 (violet) : pic cristallin du PTFE ($2\theta=18.2^\circ$ et $\text{FWHM}=0.44$)
- Gaussienne 5 (bleu cyan) & 6 (gris clair) : phase amorphe du support carboné ($2\theta=25^\circ$ et 26°)
- Gaussienne 7 (orange) : phase cristalline du support carboné ($2\theta=26.7^\circ$).

Ces valeurs d'angle de diffraction des gaussiennes et la largeur des contributions des phases cristallines ont été imposées comme constantes pour la totalité des décompositions.

Cette décomposition du signal de DRX permet d'étudier l'organisation du ionomère, du PTFE et du carbone et ainsi d'estimer des taux de cristallinité.

La **Figure 29** représente le taux de cristallinité du carbone (soit le taux de graphite) des électrodes avant et après vieillissement.

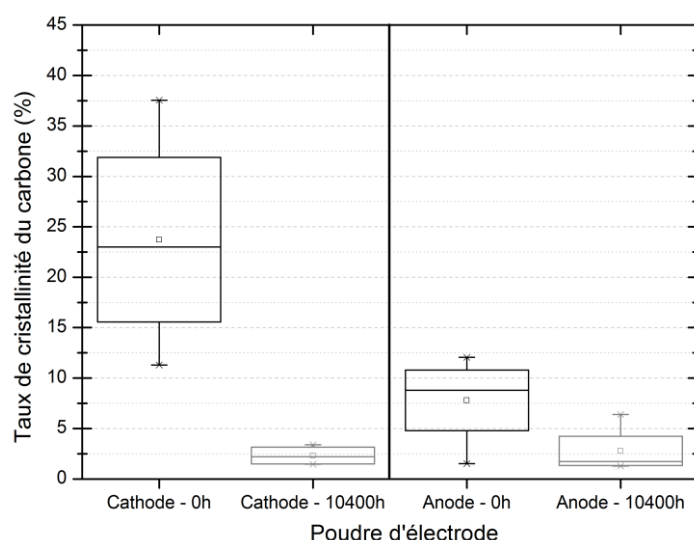


Figure 29. Taux de cristallinité du carbone, évalué par DRX, de poudre de cathode et anode d'AME neuf et vieilli 10400h.

A l'état neuf, le taux de graphite à la cathode est en moyenne deux fois plus important qu'à l'anode. La cathode semble avoir été intentionnellement plus graphitée afin de prévenir la corrosion du carbone. En effet il a été montré que la phase désordonnée (phase amorphe) du carbone est plus sujette à la corrosion [43, 44].

Par ailleurs, la **Figure 29** met en évidence une forte diminution du taux de graphite (en moyenne 22%) en cathode après vieillissement. De même, dans le cas de l'anode le taux de graphite diminue de 5%. La perte de cristallinité du support carboné peut être une conséquence de la corrosion du carbone en cours de vieillissement. En effet, Dubau et *al.* [43] montre que l'évolution du carbone en cours de fonctionnement commence par une dégradation de la phase amorphe suivie de la phase cristalline. Ainsi, cette perte de cristallinité met en avant la dégradation du support carboné au cours du fonctionnement en pile.

L'évolution du taux de cristallinité du PTFE en fonction du vieillissement pour la cathode et l'anode a été tracée sur la **Figure 30**.

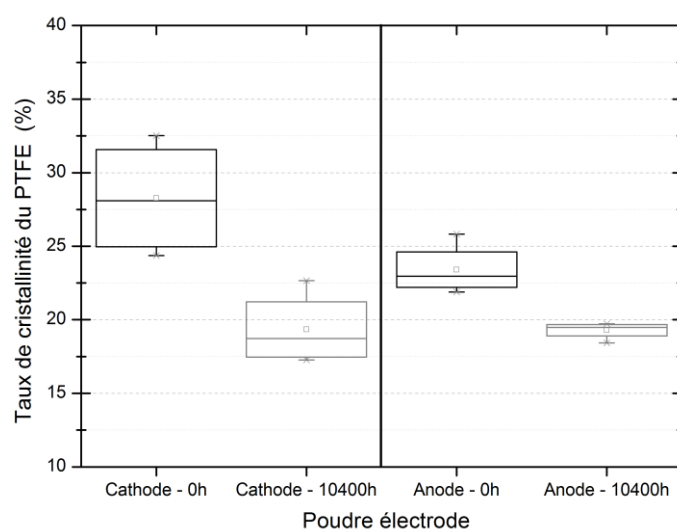


Figure 30. Taux de cristallinité du PTFE des poudres de cathode et anode d'AME neuf et vieilli.

A l'état neuf, le taux de cristallinité du PTFE est en moyenne plus élevé en cathode qu'en anode.

Après vieillissement, le taux de cristallinité du PTFE diminue de 10% à la cathode et de 3% à l'anode. La diminution du taux de cristallinité du PTFE souligne une désorganisation des chaînes polymères qui peut être due à une dégradation du PTFE.

Lors de récents travaux sur l'étude de la perte d'hydrophobicité de la GDL/MPL, la dégradation du PTFE a été mise en avant par mesure ex-situ grâce à une dégradation accélérée par immersion dans un bain d'acide sulfurique purgé d'air, à 70°C [33]. Yu et *al.* [33], après 1200h de cette dégradation ex-situ, met en évidence la présence de PTFE dans le bain d'acide (par spectroscopie IRTF) après immersion de la GDL/MPL ainsi qu'une perte de quantité de fluor à la surface de la MPL (par spectroscopie XPS). Dans cette étude [33], la dégradation du PTFE ne conduit pas à une grande variation de masse (de l'ordre de 1%). Il est donc envisageable qu'une dégradation du PTFE se produise durant les 10400h de fonctionnement en pile occasionnant une désorganisation des chaînes PTFE (c'est-à-dire une perte de cristallinité) sans modification significative de la proportion de PTFE (**Tableau 3**).

Le taux de cristallinité du ionomère a également été obtenu par décomposition du signal de DRX. Les résultats sont représentés en **Figure 31**.

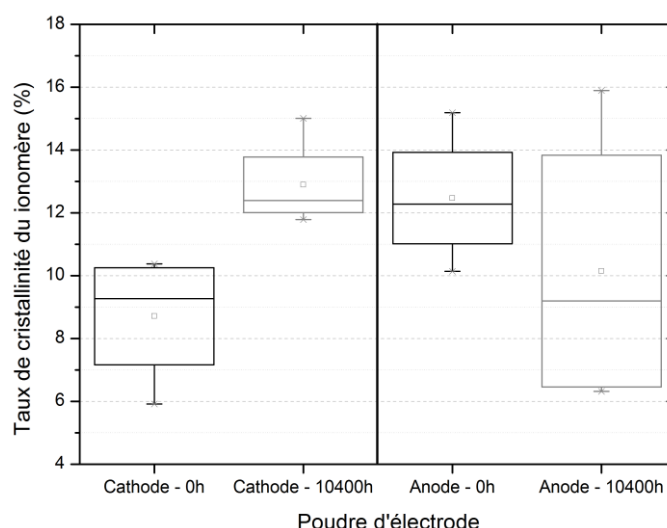


Figure 31. Taux de cristallinité du ionomère des électrodes avant et après vieillissement.

A l'état neuf, on remarque que le taux de cristallinité du ionomère à la cathode et à l'anode est différent. En effet, le ionomère possède un taux de cristallinité de 8.7 ± 2.0 % à la cathode et de 12.5 ± 2.1 % à l'anode. Après vieillissement, le comportement du ionomère en cathode et anode s'avère très différent. La cathode montre une augmentation du taux de cristallinité tandis qu'à l'anode le taux de cristallinité semble constant avec une tendance à la diminution. L'évolution de l'organisation des chaînes ionomères de l'électrode après vieillissement a aussi été observée dans de précédents travaux sur des AME CCM [5]. Danerol et *al.* [5] ont observé l'apparition d'un pic de cristallinité à 17.2° après 1397h de fonctionnement en pile, attribué à la réorganisation des chaînes polymères Nafion® des électrodes.

La variation du taux de cristallinité peut être la conséquence soit :

- d'une diminution du nombre de chaînes latérales, c'est-à-dire une diminution d'IEC due à la perte de chaînes latérales par un mécanisme de dégradation radicalaire
- de la formation de chaînes polymères plus courtes, du fait du mécanisme unzipping ou de coupure de la chaîne principale comme proposé dans la littérature [45-47].

En considérant que les valeurs de taux de cristallinité dépendent uniquement d'une évolution des chaînes latérales, il est possible d'évaluer les IEC à partir de la courbe étalon

établie pour les solutions commerciales de ionomère lyophilisées (**Annexe 1**). La **Figure 32** montre les valeurs d'IEC déterminées à partir des taux de cristallinité.

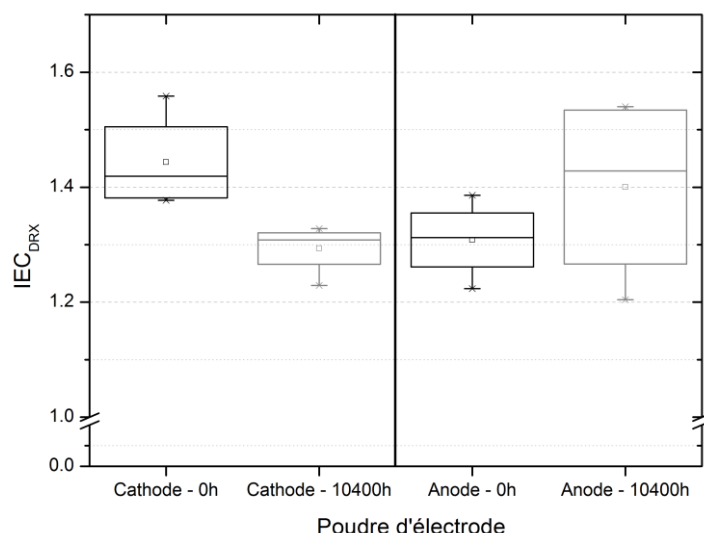


Figure 32. Valeur d'IEC, évalués via le taux de cristallinité, des électrodes avant et après vieillissement.

Dans un premier temps, on remarque que les valeurs d'IEC sont du même ordre de grandeur que l'IEC estimée par IRTF (1.2 ± 0.3) mais totalement différentes de celles évaluées par RMN (0.37 ± 0.02 et 0.65 ± 0.01). Par ailleurs, on note une perte d'IEC du ionomère dans la cathode après vieillissement. Ainsi, durant le fonctionnement en pile la chaîne latérale du ionomère de la cathode pourrait se dégrader, ce qui permettrait une réorganisation plus ordonnée des chaînes. Dans le cas de l'anode, on observe une évolution d'IEC moins marquée, dont la tendance moyenne est à l'augmentation. Une augmentation d'IEC étant chimiquement impossible, cela souligne que la variation du taux de cristallinité n'est peut-être pas complètement due à une dégradation de la chaîne latérale.

Ainsi, d'après la DRX, le vieillissement en pile semble dégrader le ionomère à la fois en cathode et en anode. Néanmoins, les mécanismes semblent différents en cathode et en anode aboutissant à des variations de cristallinité différentes.

4. Conclusion

Le suivi de la morphologie des électrodes après vieillissement, par microscopie MEB de l'AME et par image optique des GDE et membranes, a mis en avant une dégradation de l'électrode. Une diminution de l'épaisseur des électrodes ainsi qu'une diminution de l'énergie de cohésion à l'interface membrane/électrode ont été observées. L'imagerie MEB a montré,

par corrélation aux images optiques des GDE et membranes, une hétérogénéité de vieillissement (zones d'entrée/sortie des gaz et zones sous les canaux/sous les dents de plaque bipolaire). Ainsi, les zones les plus sollicitées sont les zones sous les canaux et plus particulièrement les zones d'entrée et sortie des gaz.

La caractérisation chimique du ionomère a permis d'identifier sa structure comme étant un acide perfluorosulfonique à chaîne longue (PFSA LSC), communément appelé Nafion®. L'analyse ATG/MS est une technique permettant d'évaluer les quantités de ionomère dans les GDE, malgré sa faible quantité. La proportion du liant ionomère présente dans les GDE est relativement faible (<3%wt). Elle est 1.6 ± 0.5 plus élevée à la cathode qu'à l'anode. Par ailleurs, il a été montré que cette quantité de ionomère diminue légèrement après vieillissement. De plus, il a été mis en évidence qu'une forte interaction existe entre le Pt et le ionomère avant et après vieillissement. Cette interaction a par ailleurs permis d'évaluer une diminution de 10% de Pt lié au ionomère après fonctionnement en pile.

Les techniques de caractérisation utilisées pour le suivi du ionomère (RMN ^{19}F solide, IRTF, MS (m/z 64) et DRX) permettent d'évaluer l'IEC pour les membranes mais ne peuvent être extrapolées au ionomère des électrodes. Seule l'estimation d'IEC par DRX a été possible grâce à la courbe de tendance établie sur les solutions commerciales lyophilisées. L'ordre de grandeur de ces IEC concorde avec celles approximées par analyse IRTF. Par ailleurs, l'analyse par DRX a mis en évidence une évolution du taux de cristallinité. L'augmentation du taux de cristallinité observée en cathode pourrait correspondre à une diminution de l'IEC par dégradation de la chaîne latérale ou une diminution de la taille de la chaîne polymère par un mécanisme de dégradation unzipping du squelette. En revanche, l'anode présente un comportement plus hétérogène avec une tendance à la diminution du taux de cristallinité. La DRX étant une analyse structurale du ionomère il est difficile d'établir avec certitude que les observations réalisées sont l'unique conséquence d'une variation d'IEC. Il a donc été décidé d'extraire et étudier le ionomère par voie solvant afin d'utiliser des techniques de caractérisation liquide qui seront plus sensibles à la variation de structure chimique.

Références

1. E. Guiliminot, A.C., M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude *Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1106-B1114.
2. Bas, C., et al., *Changes in the chemical structure and properties of a perfluorosulfonated acid membrane induced by fuel-cell operation*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**(4): p. 2121-2132.
3. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. Fuel Cells, 2005. **5**: p. 302-308.
4. Wang, et al., *Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(10): p. 4387-4394.
5. Danerol, et al., *Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3479-3484.
6. Wilkinson, et al., *Serpentine flow field design*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
7. Ghassemzadeh, et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(34): p. 14635-14645.
8. Moukheiber, et al., *Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC)*. Journal of Membrane Science, 2012. **389**: p. 294-304.
9. Chen, et al., *The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1436-1447.
10. Tsai, et al., *Intermolecular Interactions Between Methanol/Water Molecules and Nafion™ Membrane: An Infrared Spectroscopy Study*. Fuel Cells, 2007. **7**(5): p. 408-416.
11. Gruger, et al., *Nanostructure of Nafion(R) membranes at different states of hydration: An IR and Raman study*. Vibrational Spectroscopy, 2001. **26**(2): p. 215-225.
12. Perusch, S.A., *FTIR equivalent weight determination of perfluorosulfonate polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **120**(1): p. 165-183.
13. Liang, et al., *FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane*. Journal of Membrane Science, 2004. **233**(1-2): p. 39-44.

14. Mauritz, et al., *State of Understanding of Nafion*. ChemInform, 2004. **35**(50).
15. Levy, et al., *Hydration and ion-exchange process in carboxylic membranes. Part 1.- Infrared spectroscopic investigation of the acid membranes*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982. **78**(1): p. 29-36.
16. Cable, et al., *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.
17. Ostrowska, et al., *Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1*. Colloid & Polymer Science, 1983. **261**(2): p. 93-98.
18. Ramaswamy, et al., *Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(8): p. 3279-3295.
19. Jawhari, et al., *Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.
20. Mendoza, et al., *Raman Spectroscopic Mapping of the Carbon and PTFE Distribution in Gas Diffusion Layers*. Fuel Cells, 2011. **11**(2): p. 248-254.
21. Vidano, et al., *Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites*. Solid State Communications, 1981. **39**(2): p. 341-344.
22. Pimenta, et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(11): p. 1276-1290.
23. Chikvaidze, et al., *Application of micro Raman spectroscopy to industrial FC membranes*. Journal of Physics 2007. **93**(1).
24. Peng, et al., *Depth-resolved micro-Raman spectroscopy of tri-layer PFSA membrane for PEM fuel cells: how to obtain reliable inner water contents*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **44**(2): p. 321-328.
25. Holber, et al., *Raman Investigation of Degradation and Ageing Effects in Fuel Cell Membranes*. ECS Transactions, 2009. **25**(1): p. 807-811.
26. Hara, et al., *Temperature dependence of the water distribution inside a Nafion membrane in an operating polymer electrolyte fuel cell. A micro-Raman study*. Electrochimica Acta, 2011. **58**(0): p. 449-455.
27. Bas, C., et al., *Key Counter Ion Parameters Governing Polluted Nafion Membrane Properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**: p. 1381-1392.

28. Lee, et al., *Application of TGA techniques to analyze the compositional and structural degradation of PEMFC MEAs*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(6): p. 1010-1016.
29. Shin, et al., *Deterioration of Nafion 115 membrane in direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **191**(2): p. 312-319.
30. de Almeida, S.H. and Y. Kawano, *Thermal Behavior of Nafion Membranes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **58**(3): p. 569-577.
31. Choi, D.H., et al., *Sulfonated poly(fluorinated arylene ether)s/poly(N-vinylimidazole) blend polymer and PTFE layered membrane for operating PEMFC at high temperature*. Journal of Power Sources, 2008. **178**(2): p. 677-682.
32. Lappan, U., et al., *Identification of new chemical structures in poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) irradiated in vacuum at different temperatures*. Radiation Physics and Chemistry, 2003. **67**(3-4): p. 447-451.
33. Yu, et al., *Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**: p. 301-306.
34. Curnick, et al., *Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(8): p. 1017-1020.
35. Kim, L., et al., *Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 524-532.
36. Akita, T., et al., *Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 461-467.
37. Antonucci, et al., *Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 431-437.
38. Luan, et al., *Study on structural evolution of perfluorosulfonic ionomer from concentrated DMF-based solution to membranes*. Journal of Membrane Science, 2008. **319**(1-2): p. 91-101.
39. Giffin, et al., *Interplay between Structure and Relaxations in Perfluorosulfonic Acid Proton Conducting Membranes*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(2): p. 822-834.

40. Jung, et al., *Effect of Nafion dispersion solvent on the interfacial properties between the membrane and the electrode of a polymer electrolyte membrane-based fuel cell*. Solid State Ionics, 2011. **196**(1): p. 73-78.
41. Huang, et al., *XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in H₂O₂ fuel cell*. Chemical Physics Letters, 2003. **371**(1-2): p. 80-85.
42. Hao, X., *Studies on Porous and Morphological Structures of Expanded PTFE Membrane Through Biaxial Stretching Technique*. International Nonwovens Journal, Summer 2005, 2005. **14**(2).
43. Dubau, et al., *Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt₃Co/C nanocrystallites during a 3422h PEMFC ageing test*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **142-143**: p. 801-808.
44. Borup, et al. *PEM Fuel Cell Catalyst Layer Structure Degradation During Carbon Corrosion*. in *224th ECS Meeting*. 2013. San Francisco, California.
45. Hommura, et al., *Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(1): p. A29-A33.
46. Xie, T. and C. Hayden, *A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage*. Polymer, 2007. **48**: p. 5497-5506.
47. Xie, et al. *Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. 2005. Pacific Grove, CA.

∞ CHAPITRE B ∞

LIQUID ^{19}F NMR QUANTIFICATION STUDY OF PERFLUOROSULFONIC ACID LONG SIDE CHAIN IONOMER FOR PEMFC APPLICATION

LES caractérisations à l'état solide ont permis d'identifier le liant ionomère des électrodes comme étant un PFSA LSC de type Nafion®. Par ailleurs, l'analyse ATG/MS a mis en avant que la proportion de Nafion® dans les électrodes est très faible et étroitement liée au Pt. A l'exception de la DRX, l'ensemble des techniques d'analyse du ionomère à l'état solide n'ont pas permis de détecter une modification du ionomère après vieillissement. En effet, seule l'analyse DRX a pu mettre en évidence une augmentation du taux de cristallinité en cathode et une diminution en anode. Ces évolutions d'organisation structurale ont été interprétées comme une évolution de l'IEC : une diminution dans le cas de la cathode et une augmentation pour l'anode. Toutefois, il est important de noter que la réorganisation des chaînes polymères ne peut être attribuée avec certitude à une évolution de structure chimique. Il est donc important d'apporter de nouvelles techniques qui nous permettront d'appuyer ou de rejeter ces interprétations. Ainsi, dans la suite de ce travail nous nous proposons d'extraire le ionomère des électrodes afin de l'étudier à l'état liquide. Cette extraction nous permettra de nous affranchir des autres éléments de l'électrode et d'utiliser des techniques plus sensibles à la modification de structure chimique.

Pour ce faire, nous avons décidé de réaliser des extractions par voie aqueuse et par un solvant organique. Les solutions extraites seront ensuite analysées par RMN ^{19}F du liquide afin d'identifier et quantifier les produits extraits. Nous nous attendons à obtenir des concentrations de molécules dans une gamme assez étendue.

Nous avons donc dans un premier temps réalisé une étude sur des solutions commerciales de polymère Nafion® et sur des molécules fluorés afin d'établir un protocole de quantification RMN ^{19}F de ces molécules, n'ayant pas trouvé ces informations dans la littérature. Cette étude de quantification fera l'objet de ce chapitre.

LIQUID ^{19}F NMR QUANTIFICATION STUDY OF PFSA LSC IONOMER FOR PEMFC APPLICATION.

A. El Kaddouri[✱], L. Perrin[✱], B. Jean[◇], L. Flandin[✱], C. Bas[✱]

[✱]LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP - Université de Savoie - Université J. Fourier – LMOPS-INES – Bât. Hélios – Campus de Savoie Technolac, F-73376 Le Bourget du Lac Cedex, France.

[◇]Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV, UPR-CNRS 5301), BP53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.

1. Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) represent one of the greatest alternative energy. Nevertheless, the short lifetime of PEMFCs slows down their commercialization.

This short lifetime essentially results from the failure of its various components. Many works have shown that Nafion® membrane undergoes mechanical, thermal and chemical degradations. Chemical degradation during fuel cell operation is thought to occur via a radical attack. Various radicals, that can react with Nafion® polymer, have been identified; such as $\bullet\text{OOH}$, $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{H}$ [1-3]. Different degradation mechanisms have been proposed [4, 5] showing radical attack through ending chain: backbone or side chain and also radical attack on tertiary carbons. These proposed mechanisms arose from ex situ degradation studies and analysis of water produced during fuel cell operation that point out fluoride release [5-11], and the presences of sulfate ion [9-12] and fluorine products derived from Nafion® side chain like 2,2,2-trifluoroacetic acid (TFA), 2,2-difluoro-2-sulfoacetic acid and perfluoro(3-oxapentane)-1-sulfonic-4-carboxylic diacid [9, 10, 13-15].

However, the degradation products identified in water released from fuel cells or Fenton baths have never supplied quantitative information on the degradation products. This important information should permit to evaluate the severity of the degradation. Ma *et al.* [16] reported a ^{19}F NMR quantification of aqueous Nafion® to study its adsorption on PEMFC

catalysts and supporting carbons. However, in this study, the experimental values were not compared with theory and hence no absolute quantification was demonstrated.

This paper proposes to establish a protocol of quantification by fluorine Nuclear Magnetic Resonance (^{19}F NMR) specifically applied to short fluorinated molecules such as trifluoroacetic acid (TFA) and to Nafion® polymer. Experimental and theoretical results will be compared to evaluate the accuracy of the quantification method.

As already known [17], the fundamental relationship of quantitative NMR is that the signal intensity (i.e. the relative area) of the resonance signal x , I_x , is proportional to the number of spin, N_x , in the observed sample, m , generating resonance x (**Equation 1**).

$$I_x = K_s \cdot N_x$$

Equation 1

where K_s is the spectrometer constant, which is equal for all resonances in the spectrum.

Thus, I_x is related to the molar concentration of the molecule or monomer unit for polymer, C_m , according to **Equation 2** :

$$I_x = K_s \cdot n_x \cdot C_m \cdot V_m$$

Equation 2

where n_x is the number of fluorine per molecule or per monomer unit for polymer and V_m is the analyzed volume.

The typical way to quantify a molecule m by NMR spectroscopy is to use a reference compound whose NMR signal does not overlap the resonances of the studied sample. In this case, the measurement of the relative area directly gives the concentration through the following equation:

$$C_m^{mol/l} = \frac{I_x}{I_{ref}} \cdot \frac{n_{ref}}{n_x} \cdot \frac{V_{ref}}{V_m} \cdot C_{ref}^{mol/l}$$

Equation 3

Based on this relation, a classical quantitative liquid-state ^{19}F NMR was applied to aqueous Nafion® solutions with different ion exchange capacities (IEC).

In addition, a second approach of the ^{19}F NMR quantification without any reference was studied. This quantification is based on the signal-to-noise ratio. Indeed, as reported in the literature [17], the signal-to-noise ratio $(S/N)_x$ for the resonance x is related to N_x , the

number of spins in the observed sample, the number of scan, ns , and temperature, T , with the following relationship:

$$(S/N)_x = \frac{N_x \cdot \gamma_{exc} \cdot T_2 \cdot (\gamma_{det} \cdot B_0)^{3/2} \cdot \sqrt{ns}}{T}$$

Equation 4

where γ_{exc} , T_2 , γ_{det} , and B_0 are the gyromagnetic ratio of the excited nucleus, the transverse relaxation time, the gyromagnetic ratio of detected nucleus and the external magnetic field respectively. This $(S/N)_x$ parameter was used for the quantification of aqueous Nafion® solution.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals, solvents and supplies

Trifluorotoluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$, TFT), provided by Fisher Scientific was used as NMR reference. Trifluoroacetic acid ($\text{CF}_3\text{-COOH}$, TFA) solution was purchased from Sigma-Aldrich. Deuterium oxide (D_2O) was bought from Cortecnet and UHQ water was produced with PURELAB UHQ - ELGA LabWater set-up.

Aqueous PFSA LSC (Perfluorinated Sulfonic Acid – Long Side Chain) solutions were provided under the trade name Fumion® by Fumatech Co. with different equivalent weights (EW): 1000, 900 and 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, containing 5%_{wt} PFSA LSC. These PFSA polymers can be characterized through the IEC parameter, the EW or the number of moles of tetrafluoroethylene (TFE) per mole of comonomer unit; n , which are related to EW and IEC as follows:

$$EW = \frac{1000}{IEC} = 100 \cdot n + M$$

Equation 5

where M is the molecular weight of vinyl ether monomer which is equal to $444\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for PFSA LSC.

2.2. Sample preparation

Fumion® solutions at different concentrations ranging from 0.04 to 1.40 wt% were obtained from dilution with UHQ water. The commercial TFA solution was diluted, in

aqueous media, to prepare concentration ranging from 0.1 to 11.0 mol.l⁻¹. All Fumion® and TFA solutions were completed with 20%vol deuterated water in order to provide the deuterium lock necessary to carry out NMR analysis. Trifluorotoluene was diluted with absolute ethanol up to a concentration of 8.10⁻⁴ mol.l⁻¹.

2.3. ^{19}F NMR Spectroscopy

2.3.1. Experimental

All NMR analyses were recorded on Bruker Advance III/Ultrashield Plus 400 MHz spectrometer. Experiments were performed at various temperatures using the following parameters: 90° pulse width 13.50μs, recycle delay (D_1) 1 s, spectral width of 237.20 ppm, acquisition time 0.73s, ^{19}F frequency of 376.5MHz and a number of 1000-32 000 scans (ns). Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) with respect to CFCl_3 (0.00ppm). The temperature in the NMR probe was controlled from 23°C to 80°C.

Relative areas I_x and signal/noise ratio (S/N) $_x$ were calculated using TopSpin 3.0 software. The S/N ratio represent the ratio between a NMR signal height and the noise amplitude.

A coaxial stem insert was used to separate the analyte from reference solution. This coaxial insert is a glass cylinder that comprises a capillary part at the bottom and an adapter at the top designed to fit NMR tubes [17]. The capillary part has a smaller diameter to leave sufficient volume in the NMR tube to receive analyte as shown in **Figure 1**. Trifluorotoluene solutions used as reference were introduced in the coaxial stem insert. This coaxial stem was placed into the NMR tube filled by analyte solution containing 20%_{vol} of D_2O to provide a deuterium lock.

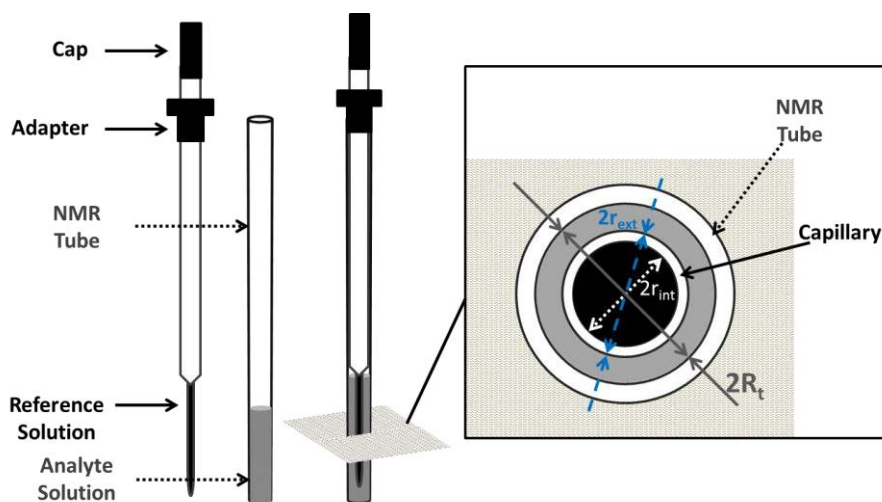


Figure 1. Set up of a coaxial stem insert with a classical NMR tube: coaxial insert (left), NMR tube (middle) and coaxial insert / NMR tube assembled (right). Identification of radii of NMR tube and capillary.

2.3.2. Quantification by ^{19}F NMR spectroscopy

As previously explained in **Equation 3**, it is important to take into account the volumes of reference and analyte solutions. The volumes ratio is in fact a radius ratio due to a same height read by the NMR magnet coil. Therefore, based on the geometry of the coaxial NMR tube illustrated in **Figure 1**, **Equation 3** becomes:

$$C_m^{\text{mol/l}} = \frac{I_x}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{n_{\text{ref}}}{n_x} \cdot \frac{r_{\text{int}}^2}{R_t^2 - r_{\text{ext}}^2} \cdot C_{\text{ref}}^{\text{mol/l}}$$

Equation 6

with r_{int} the internal capillary radius, r_{ext} the external capillary radius and R_t the internal NMR tube radius equal to 0.60 ± 0.01 mm, 1.00 ± 0.01 mm and 2.12 ± 0.01 mm respectively.

2.3.3. Determination of the longitudinal relaxation time T_1

The ^{19}F longitudinal relaxation times (T_1) were measured using the inversion recovery pulse method [18] for external reference (TFT) and resonance peak at -80ppm of PFSA LSC polymer. Measurements were performed on TFT reference (8.10^{-4} mol.l $^{-1}$) and PFSA LSC solution at 0.8wt% with 1000 EW. The interval, τ , separating the 180° and 90° pulse was increased from 0.001 to 13.000 s. The signal intensity I_x as a function of τ was fitted with

exponential function for TFT. In the case of PFSA LSC solution, a bi-exponential was used for the -80ppm resonance considering the -OCF₂- and -CF₃ moieties.

2.4. Dynamic Light Scattering (DLS)

The diffusion coefficient, D , was calculated from the relationship between the relaxation frequency, $1/\tau$, and the modulus of the scattering vector, q :

$$\frac{1}{\tau} = q^2 \cdot D \quad \text{with } q = \left(\frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Equation 7

where τ , n , θ , λ are the decay time, the refractive index, the scattering angle and the wavelength of light respectively. Then, the hydrodynamic radius (R_h) was determined from the diffusion coefficient thanks to the Stokes Einstein equation (**Equation 8**):

$$R_h = \frac{\kappa_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$$

Equation 8

with κ_B , the Boltzmann constant, the temperature, T , and the viscosity, η , of the medium.

Dynamic Light Scattering (DLS) experiments were performed on a Malvern ZetasizerNanoZS instrument, equipped with a neon-helium laser ($\lambda=632.8$ nm), at 173° angle in a quartz cell. To obtain a good reproducibility, optimization was carried out on number of scans (ns) and time acquisition. Preliminary tests conclude that optimum conditions were obtained for 60 scans and 300s for the acquisition time. The reproducibility was checked three times. Size distributions were obtained by either non-negatively constrained least squares (NNLS) fitting proposed by the ZetasizerNanoZS program or CONTIN analysis using ALV-5000 software.

The refractive indices of PFSA LSC solutions measured in the lab were found close to that of water. Therefore, the refractive index of the solutions was assumed as the water refractive index [19, 20] for hydrodynamic radius (R_h) determination. Moreover in the literature [19, 20] refractive index between 20-80°C showed a variation of about 0.5%, which is negligible.

3. Results

3.1. Aqueous PFSA LSC: chemical structure, IEC and concentration validation.

Figure 2 presents the ^{19}F NMR spectrum for Fumion® solution (EW=1000). The chemical shifts for the Fumion® solution in **Figure 2** show the presence of a long side chain (LSC) perfluorosulfonic acid in agreement with Nafion® assignment determined by Chen's work [21].

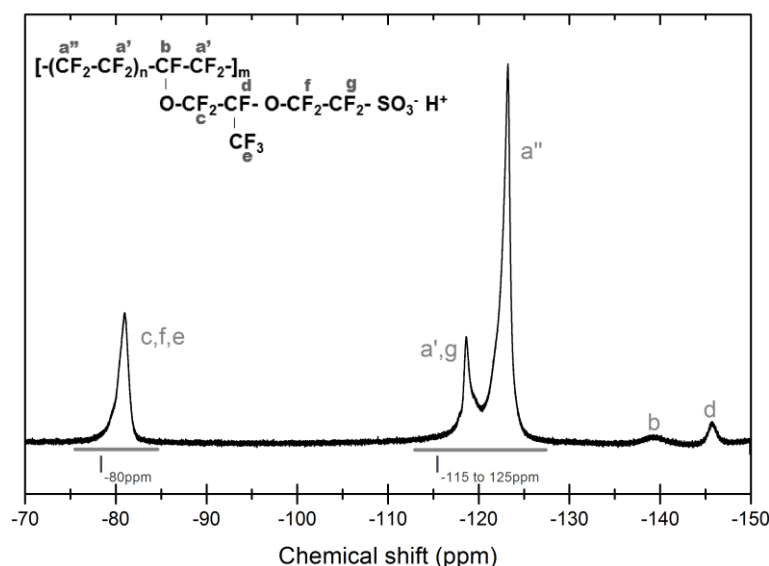


Figure 2. ^{19}F NMR spectrum of commercial Fumion® solution (EW=1000) with the assignments of each resonance peaks. Solvent= $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, $T=25^\circ\text{C}$.

The chemical structure of the comonomer can be determined through relative area of NMR signals. Indeed, the number of moles of TFE units per mole of comonomer, n , is related to the integral ratio between the signal centred at -80ppm, I_{-80} , and the one ranging from -115 to -125ppm, $I_{-115 \text{ to } -125}$ through the relationship:

$$n = \frac{7}{4} \cdot \frac{I_{-115 \text{ to } -125}}{I_{-80}} - 1$$

Equation 9

This theoretical relation was previously confirmed on PFSA membranes studied by solid-state ^{19}F NMR [22]. Therefore, the EW can be estimated by fluorine NMR analysis based on the **Equation 5** and **Equation 9**. Experimental EW values for the commercial Fumion® solutions were reported in **Table 1**. These values are in good agreement with the supplier data. The

concentration of each supplied solution was also calculated from freeze-dried samples and confirmed the Fumatech© data.

Table 1. Comparison between supplier and experimental EW of the commercial Fumion® solutions.

Commercial nomenclature	IEC supplier	EW from supplier	EW _{exp} from NMR
Fumion 1005	1.00	1000	976 ± 36
Fumion 905	1.11	900	925 ± 35
Fumion 805	1.25	800	821 ± 13

3.2. ^{19}F NMR quantification from signal-to-noise (S/N)

^{19}F NMR spectra of commercial Fumion® solutions at 0.1 and 0.8 wt% are shown in **Figure 3**. The $(S/N)_{-80}$ value is also reported for each spectrum.

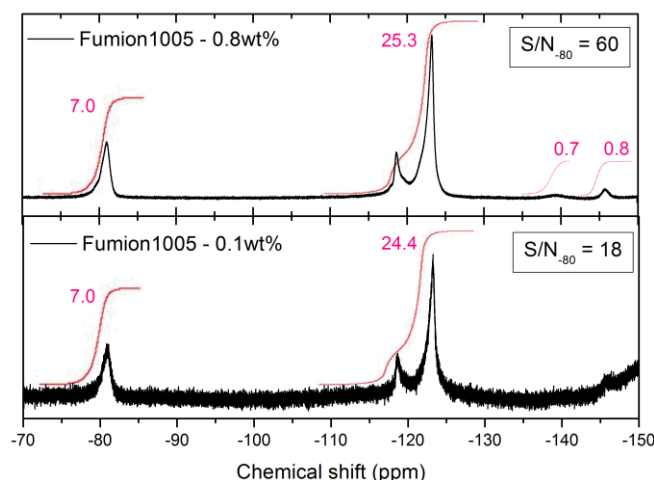


Figure 3. ^{19}F NMR spectra of PFSA LSC solutions, EW=1000, at 0.1wt% and 0.8wt% (ns=1000) with their respective S/N_{-80} values. Solvent= $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, $T=25^\circ\text{C}$.

As expected, the most concentrated solution displays the highest $(S/N)_{-80}$ value. Therefore, a quantification through the S/N was performed for PFSA LSC polymer and short molecules, TFA and TFT, taking respectively into account the signals at -80, -76.6 and -63.2 ppm. For different concentrations of these molecules $(S/N)_x$ parameter was plotted versus N_x , the number of fluorine spins for the corresponding resonance signal at x ppm (**Figure 4(a)**). For all these experiments performed at room temperature, the same number of scans was used (1000ns).

It is observed that the S/N parameter increases proportionally with the number of spin in agreement with **Equation 4**. The polymer and the short molecules give two distinct linear

tendencies (**Figure 4(a)**). The lower values obtained for PFSA LSC solutions can be explained by the shape of the signal resonance, which is broader than for the small molecule signal.

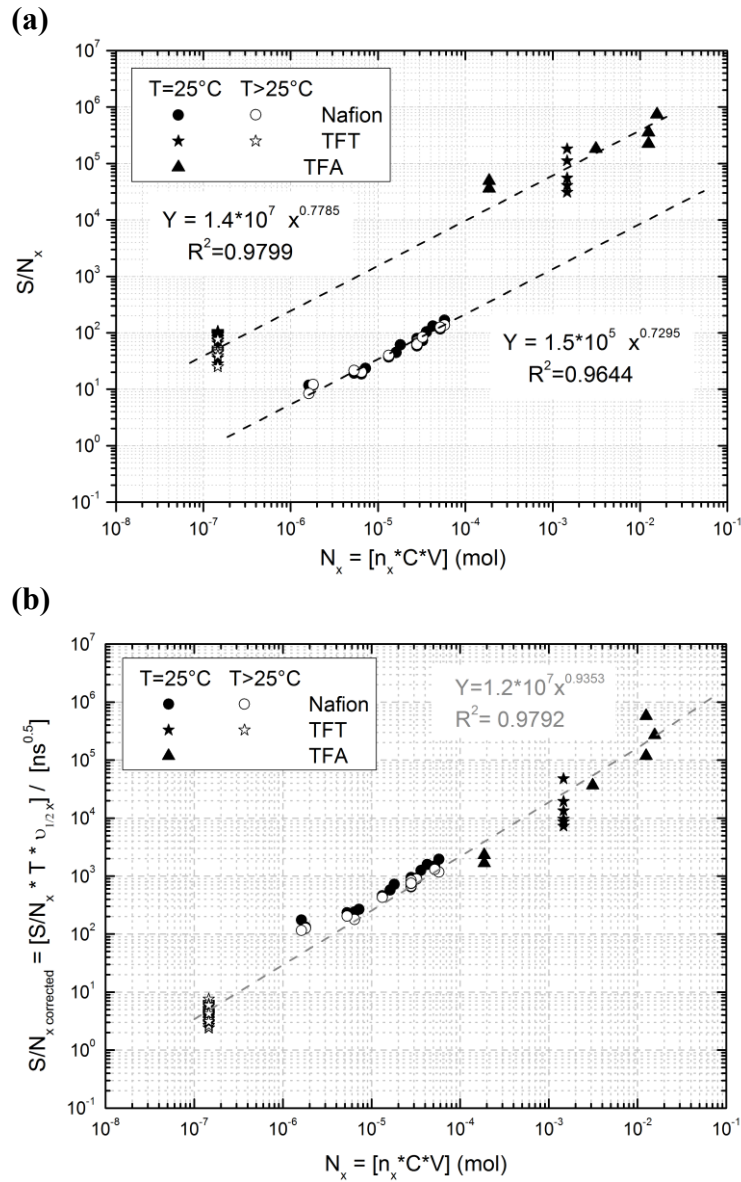


Figure 4. (a) S/N ratio and (b) $(S/N)_{\text{corrected}}$ ratio versus the number of spin for PFSA LSC (circle), TFT (stars) and TFA (triangle) selected resonance peaks for $\text{ns}=1000$. Measurements realized at room temperature or those at temperatures above 25°C are shown with filled and unfilled symbols, respectively.

Based on **Equation 4** described in the literature, we propose a new parameter called $(S/N)_{corrected}$. This parameter, defined in **Equation 10**, takes into account the thermal condition, the number of scans and also the shape of the ^{19}F NMR signal. Indeed, the transverse relaxation time change T_2 in **Equation 4** can be approximately estimated by the reciprocal of the full width at half maximum (FWHM) of resonance peak at x ppm, $\nu_{1/2\ x}$ [18]:

$$(S/N)_{x\ corrected} = (S/N)_x \cdot \nu_{1/2\ x} \cdot \frac{T}{\sqrt{ns}}$$

Equation 10

This $(S/N)_{corrected}$ parameter (**Figure 4(b)**) is not only proportional to the number of fluorine atom, as expected, but it also exhibits a master curve regardless the molecule type, *i.e* polymer or short molecule. Therefore, this powerful method can give estimation of the concentration for any temperature, number of scans and molecule structure. The advantage of this quantification analysis method by ^{19}F NMR is that it does not require any reference. Nevertheless, the accuracy of the $(S/N)_{corrected}$ parameter is of one order of magnitude. The consequence is that through the S/N method, we can only obtain the order of magnitude of the spin number.

For a better quantification a second step with a relative quantification from an external reference was studied in the next section. The first step remain important to select the optimal reference.

3.3. ^{19}F NMR quantification with external reference

3.3.1. Reference choice and validation on small molecules

The choice of the reference should be adapted to the resonance signal of analyte solution. Indeed, the reference resonance peak should not overlap with any analyte signals, *i.e* aqueous PFSA LSC (**Figure 2**). **Table 2** reports the references usually mentioned in the literature for ^{19}F NMR [23-25]. It can be concluded from these data that the usual reference, trifluoroacetic acid and sodium fluorine, cannot be used in our case. Indeed, their resonance peak will overlap with PFSA LSC signal, respectively with *c,f,e* and *a',a'',g* peaks (**Figure 2**). Moreover, in order to prevent any error during measurements, compounds with low

boiling points such as trichlorofluoromethane ($T_{\text{bp}}=23.7^\circ\text{C}$) should be avoided. Thus, α,α,α -trifluorotoluene (TFT) seems an adequate choice for this study. TFT was then used as an external reference because of its non-miscibility with water.

Table 2. Usual references used for ^{19}F NMR analysis [23-25]

Molecule	^{19}F chemical shift (ppm)	State at room temperature
Sodium fluoride NaF	-120.2	Solid
Trifluoroacetic acid CF_3COOH	-76.6	Liquid
α,α,α – trifluorotoluene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	-63.2	Liquid
Trichlorofluoromethane CFCl_3	0	Gas

First, the accuracy of the ^{19}F NMR quantification method using external reference was checked on a small molecule such as Trifluoroacetic acid (TFA). Commercial TFA solution was diluted in water media to prepare different concentrations ranging from 0.1 to 10 mol.l^{-1} . All solutions were quantified using TFT reference solution (8 mol.l^{-1} in absolute ethanol using set up in **Figure 1**). Experimental TFA concentrations were evaluated by ^{19}F NMR through **Equation 6** and are plotted versus theoretical ones in **Figure 5**.

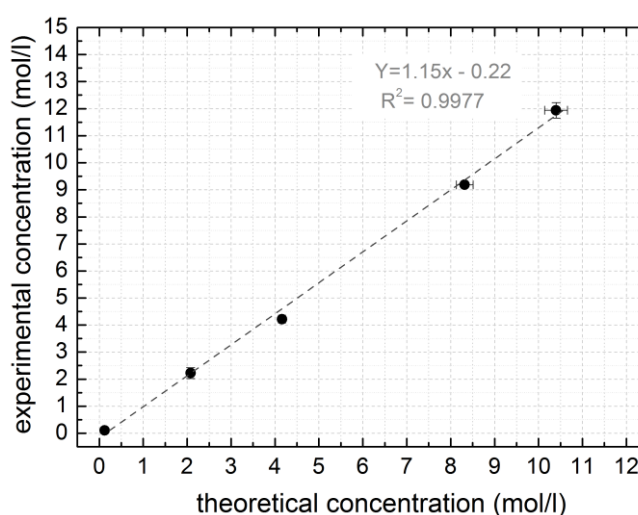


Figure 5. Experimental concentrations of TFA investigated by ^{19}F NMR versus theoretical concentration solutions.

As expected, the curve is linear and goes through zero. Moreover, the estimation of TFA concentrations is relatively correct (slope = 1.15). Now, the accuracy must be verified on PFSA LSC polymer in aqueous solution.

3.3.2. ^{19}F NMR quantification: extension to aqueous Fumion®

The quantification for PFSA molecules was performed on the -80 ppm resonance peak (**Figure 2**) using previous TFT external reference. This signal is attributed to the fluorine resonance of $-\text{CF}_3$ and $\text{O}-\text{CF}_2-$ groups located in the PFSA side chain. The various weight concentrations of Fumion® solutions, $C_{\text{Nafion}}^{\%wt}$ can be evaluated according to the following equation, resulting from **Equation 6**:

$$C_{\text{Nafion}}^{\%wt} = C_{\text{Nafion}}^{\text{mol/l}} \cdot \frac{EW}{10} = \frac{I_{-80}}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{EW}{10} \cdot \frac{n_{\text{ref}}}{n_{-80}} \cdot \frac{r_{\text{int}}^2}{R_t^2 - r_{\text{ext}}^2} \cdot C_{\text{ref}}^{\text{mol/l}}$$

Equation 11

As, n_{ref} and n_{-80} are respectively equal to 3 and 7, this equation can be simplified as follows:

$$C_{\text{Nafion}}^{\%wt} = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \cdot R$$

Equation 12

where R is the experimental ratio defined as the ratio of relative signals areas corrected by the experimental EW and the concentration of the reference (**Equation 13**).

$$R = \frac{I_{-80}}{I_{\text{ref}}} \cdot EW_{\text{exp}} \cdot C_{\text{ref}}^{\text{mol/l}}$$

Equation 13

Thus, in the present paper, we will follow the experimental parameter R which is directly extracted from the NMR spectrum.

For all concentrations and EW values, the parameter R for the diluted Fumion® solution was measured and plotted in **Figure 6**.

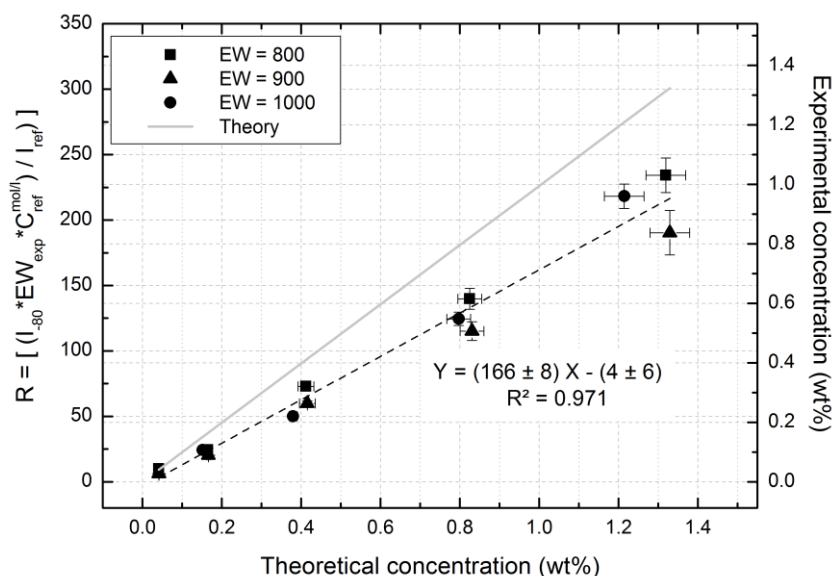


Figure 6. Experimental R parameter and concentration as a function of theoretical concentrations at $T=25^\circ\text{C}$. The theoretical curve is the full grey line while the dotted line is a linear regression fit of the experimental data. The corresponding weight concentration is indicated in a secondary y-axis.

As expected, experimental values for PFSA LSC solutions show a linear regression. However, this linear regression does not match with the theoretical prediction. The y-intercept is close to zero but the experimental slope is 0.7 times lower than the theoretical one (**Figure 6**). The R parameter and experimental concentration are underestimated for all the EW value. This gap cannot originate from concentration PFSA LSC solution or from the EW values that were previously controlled (**Table 1**). Thus, two phenomena may lead to this difference in quantification. Firstly, the non-optimized recycle delay D_1 chosen at 1s likely impacts the quantification if it is not long enough. Secondly, the aggregation of Nafion® chains was reported in the literature for different media [26-30]. This aggregation could lead to an underestimation of concentration. Therefore, it is legitimate to ask whether the aggregation of PFSA occurs and influences quantification. Both hypotheses are investigated in following sections to understand the cause of this underestimation.

3.3.3. Determination of relaxation time T_1

First, we decided to define an optimized recycle delay D_1 by measuring the ^{19}F longitudinal relaxation time (T_1) of the studied molecules. This spin-lattice relaxation time (T_1) was measured using inversion recovery pulse method for both the TFT reference (-63.2

ppm) and the resonance peak at -80ppm of PFSA LSC polymers. Measurements were realized at two different temperatures.

The NMR sequence is the following: 180° pulse / variable τ delay / 90° pulse / acquisition. Then, the signals intensity (relative area) dependence with the τ delay is fitted using the following exponential equation: $I_{\max} \cdot \exp(-\tau/T_1)$ [18]. In the case of Fumion® solution, a multi-exponential model was used for the -80ppm resonance peak in order to take into account the different concerned moieties (-OCF₂- and -CF₃).

The T_1 values are extracted from the exponential fit of the data and detailed in **Table 3** with their assigned groups. Two different T_1 were obtained for PFSA LSC solution. They are respectively assigned to the fluorine group -O-CF₂- and -CF₃. The highest relaxation time is of about 0.8s for the fluorine atoms in the side chain. It is consistent with the average value determined by Yuan [31] for the overall PFSA LSC spectra.

Table 3. ^{19}F NMR T_1 values for TFT diluted in ethanol and (-CF₃ / -O-CF₂-) resonance peak of aqueous Fumion® at 25°C and 80°C.

Chemical group	T_1 at 25°C	T_1 at 80°C
-CF ₃ (e)	0.05 ± 0.01	0.19 ± 0.03
-O-CF ₂ - (c,f)	0.74 ± 0.10	0.88 ± 0.02
TFT : C ₆ H ₅ -CF ₃	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1

For full quantitative NMR experiments, it is known that the recycle delay D_I between each scan should be at least 5 times higher than T_1 [18]. Thus, the D_I of 1s used in the previous NMR experiments is too small for both reference and PFSA LSC. This short recycle delay could result in an underestimation of concentration for both polymer and short molecules.

To identify the impact of the D_I value on the PFSA LSC quantification, the experimental parameter, R , was measured for D_I values ranging from 1 to 150 s. The values are plotted in **Figure 7(a)** for Fumion® solution with EW=1000 and C=0.8wt%. **Figure 7(a)** underlines an almost constant experimental R parameter, which remains lower than the theory, regardless of D_I . The underestimation of R especially persists even for D_I higher than the quantitative limit, *i.e* higher than $5 \cdot T_1$. This clearly demonstrates that the underestimation

of R (**Figure 6**) is not due to a non-optimized D_I . Nevertheless, if we separate the contribution of the reference and the polymer through the $(S/N)_{corrected}$ (**Figure 7(b)**), it can be observed that both contribution (TFT and PFSA LSC) increase for D_I up to 5s and then remain constant.

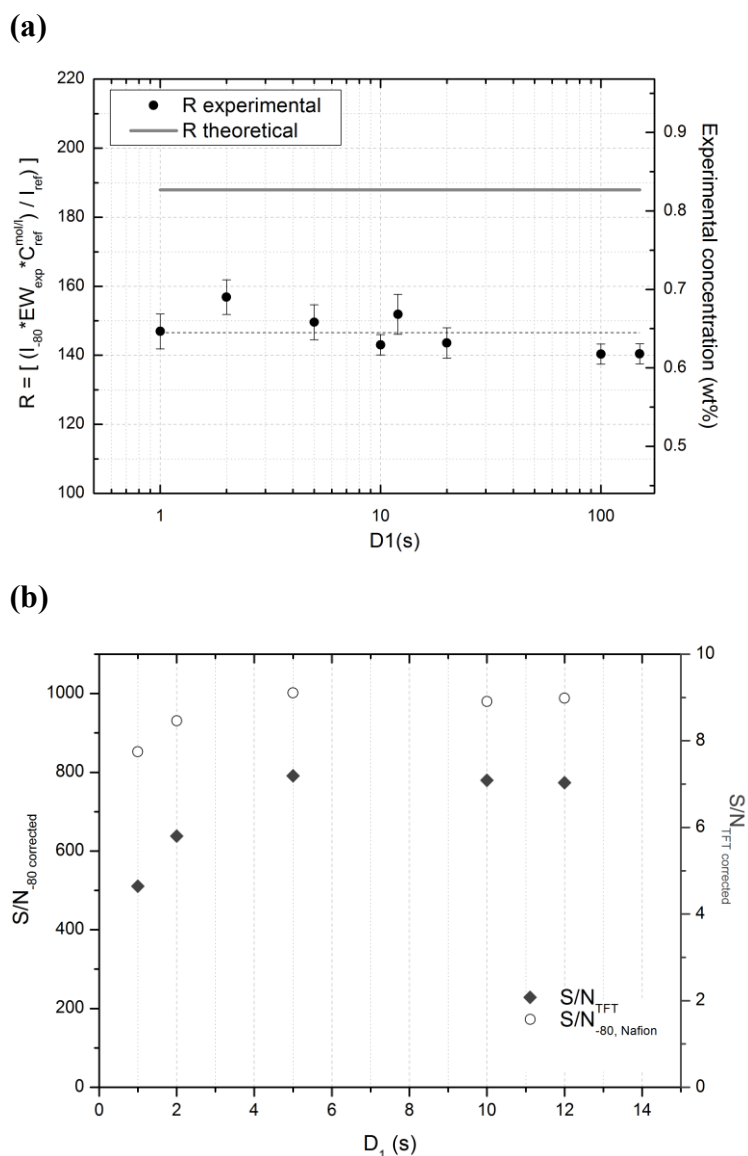


Figure 7. (a) Experimental (dotted line) and theoretical (full line) values of R and concentration versus D_I for PFSA LSC solution at 0.8%wt and $EW=1000$. (b) S/N ratio of PFSA LSC (circle) and TFT (diamond) as a function of D_I .

It can be concluded that R vs D_I remains quite constant because the underestimation of both signals below $D_I=5s$ is of the same order of magnitude within the experimental error.

Thus, another phenomenon is at the origin of the concentration underestimation. As proposed above, it can be thought that aggregation of PFSA LSC can occur and might impact quantification.

3.4. Aggregation behaviour and influence on quantification by ^{19}F NMR

Nafion® polymer in solution is known to form aggregates. A variety of experimental techniques, such as dynamic light scattering (DLS) [26, 27, 29, 32, 33], static light scattering (SLS) [34], transmission electron microscopy (TEM) [30, 32, 34], size exclusion chromatography (SEC) incorporating static light scattering and viscosity measurement [28], and small angle neutron (SANS) or X-Ray (SAXS) scattering [35, 36], have demonstrated the presence of Nafion® aggregates in solution. Two different classes of aggregates were observed; primary and secondary aggregates. The primary aggregates are envisaged as rod-like particles (*i.e* a compact cylinder) particles with side chains in their periphery aggregating by hydrophobic interactions of the fluorocarbon backbone surrounded by solvent. These primary aggregates can interact by electrostatic attractions through ionic side chains to form larger secondary aggregates that enable the presence of solvent inside the secondary aggregated particle. Some studies also point out the dissociation of these secondary aggregates by addition of salt [26, 27] or by applying a heat treatment [28, 29]. Moreover, primary aggregates can also be disassociated by using a suitable solvent to screen the hydrophobic interactions [30].

In order to apply a water extraction of degradation products from PEMFC's electrodes, the addition of salt or other solvent could not be considered. Therefore, it is convenient to investigate the behavior of PFSA LSC solutions under thermal treatment and to correlate this study with a dynamic light scattering experiment. Actually, a thermal treatment has already been proposed as a good way to dissociate aggregates [29].

3.5. Effect of temperature on aqueous PFSA LSC solution: ^{19}F NMR investigation

The R parameter for NMR analyses performed at various temperature ranging from 23 to 80°C for a 0.8 wt% PFSA LSC solution (EW=1000) is represented in **Figure 8**.

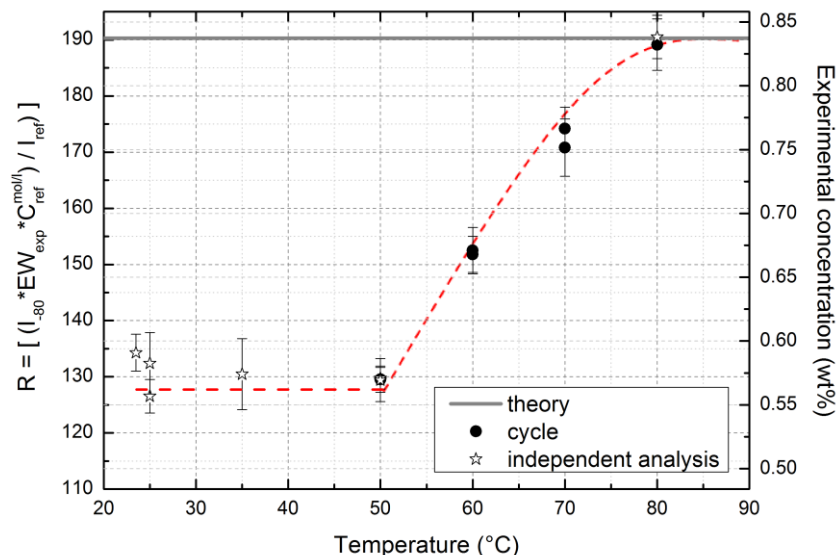


Figure 8. Experimental concentration and R versus temperature for a solution at 0.8%wt and EW=1000. The theoretical value is indicated as grey line. The red dash line was added to guide the eye. The corresponding weight concentration is indicated in a secondary y-axis.

Measurements were recorded either as a punctual measure or under cooling/heating temperature cycles ranging from 50 to 80°C. **Figure 8** shows two clear tendencies: a constant behaviour until 50°C followed by an increase until 80°C. The same R values were obtained upon heating or cooling step which points out a reversible behaviour of the solution. The theoretical R value is reached at 80°C.

To generalize this behaviour to all aqueous PFSA LSC solutions, we have extended the ^{19}F NMR quantification at 80°C to all other EW values and concentrations. **Figure 9** shows the experimental parameter R and experimental concentration versus theoretical concentration for analyses performed at 80°C.

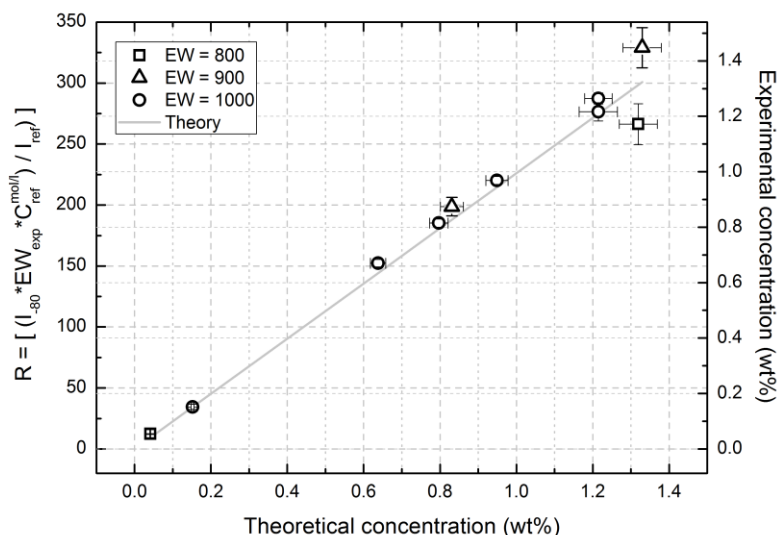


Figure 9. R parameter and experimental concentration versus theoretical concentration at 80°C . Comparison between experimental R and concentration (unfilled dots) and theoretical curve (solid grey line).

Unlike results at room temperature (**Figure 6**) data measured at 80°C obey to the theoretical prediction (**Figure 9**), which is confirmed by the slope of the experimental linear regression at 80°C being almost identical to the theoretical one (**Table 4**). This implies that the quantification of polymer chains by NMR is only valid at this temperature.

Table 4. Experimental and theoretical linear regression coefficients of R versus theoretical concentration of PFSA LSC solution.

Linear regression	Slope	y-intercept
Theory	226	-
Experimental $T=25^\circ\text{C}$	166 ± 8	-4 ± 6
Experimental $T=80^\circ\text{C}$	226 ± 12	4 ± 11

Thus, previous conclusions can be extended to PFSA LSC aqueous solutions with EW ranging from 800 to 1000 and concentrations between 0.04 and 1.4 wt%. This means that underestimation of PFSA LSC concentrations is thermally dependent and related to a possible aggregation state. In addition, the change of spin-lattice relaxation T_1 with increasing temperature (**Table 4**) does not explain this behavior.

In conclusion, the ^{19}F NMR analysis should be done at 80°C to obtain an accurate quantification. However, the investigation done at room temperature for PFSA LSC (**Figure 6**) in this range of concentration can also be used as standard curve to find an approximate concentration.

Finally, the hypothesis of a possible aggregation behavior of PFSA LSC was studied in order to understand the cause of this thermally dependent underestimation. The temperature dependence of R can be fitted with Arrhenius law. The activation energy (E_a) is thus evaluated at about $11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ which corresponds to the range of hydrogen bonding energy [37]. Thus, the temperature dependence and reversibility observed by NMR (**Figure 8**) can be explained by hydrogen-bonding with water molecule leading to an aggregation of PFSA LSC polymer.

In addition, decrease of the full width at half maximum (FWHM) is evidence for all NMR signals with increasing temperature (**Figure 10**).

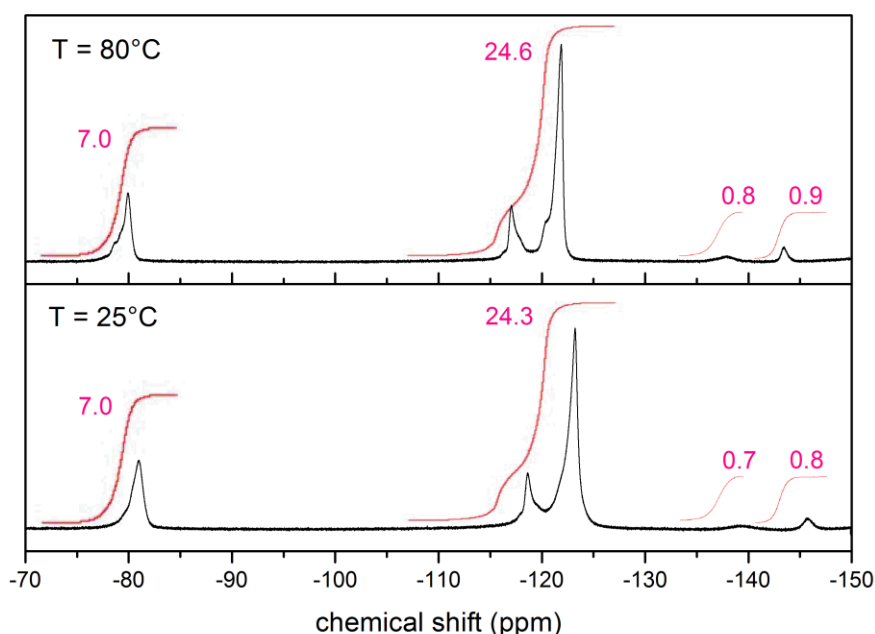


Figure 10. ^{19}F NMR spectra of 0.8wt% PFSA LSC solution (EW=1000) at 25°C and 80°C

Figure 11(a) presents the decomposition of ^{19}F NMR signals, in agreement with literature [21, 38]. The FWHM of each individual group was thus followed as a function of temperature (**Figure 11(b)**).

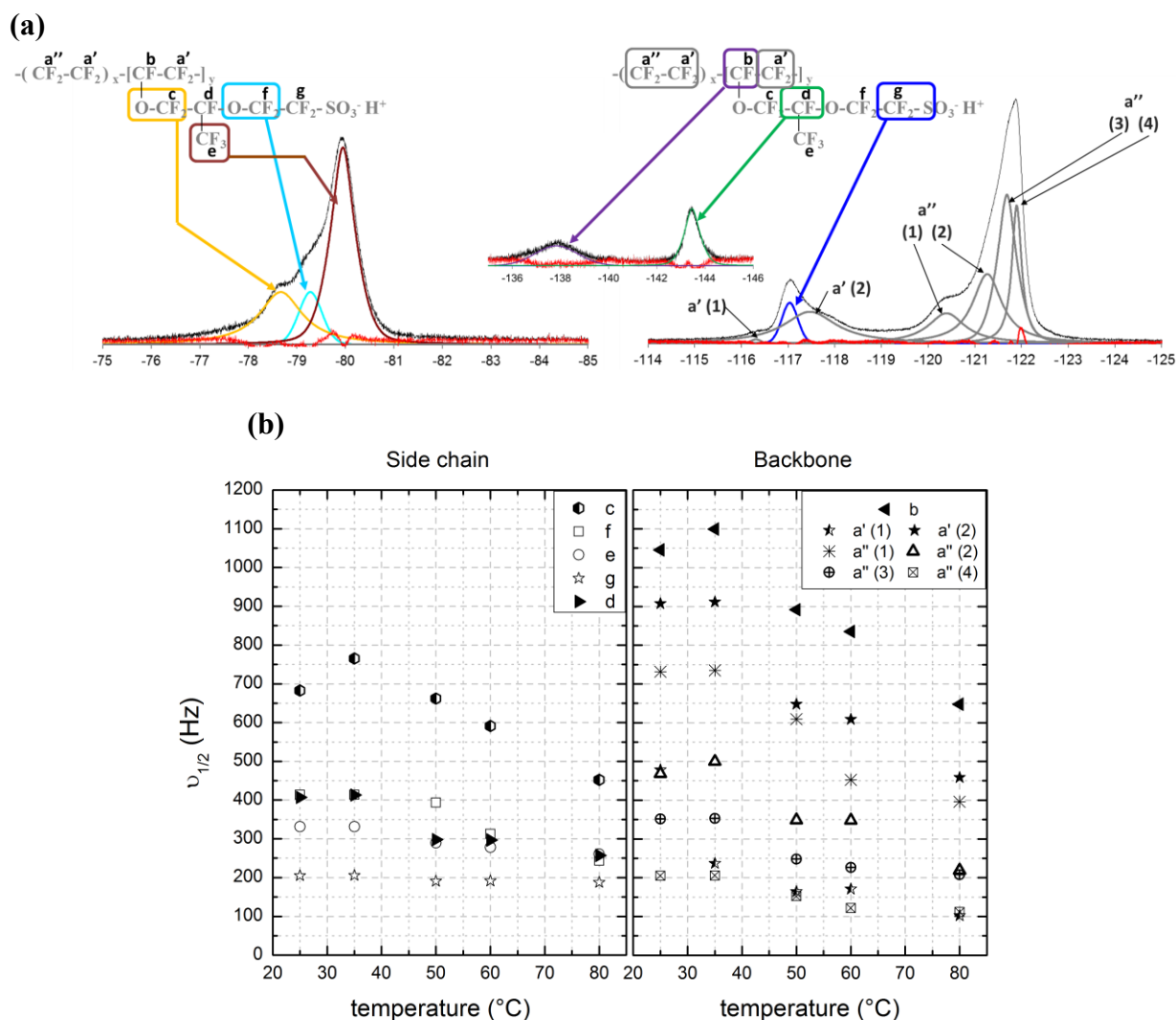


Figure 11. (a) Deconvolution and assignments of PFSA LSC resonance peak in ^{19}F NMR. (b) Full width at half maximum (FWHM) versus temperature of side chain group (left) and backbone group (right).

The Full width at half maximum (FWHM) of backbone and side chain groups show a decrease when increasing the temperature. This is a direct result of the chain mobility increase. Moreover, a specific behavior for the side chain groups can be noted. Indeed, the closer the group to backbone chain, the more the FWHM decreases, which corresponds to an increase of mobility. Moreover, the fluorine atom of CF_2 group linked to the sulfonic group, i.e g, is almost constant. It is likely that side chain motion is restricted by hydrogen-bonding which disappears with temperature. Thus, the motion of groups close to the backbone chain is

restricted to both sides: backbone chain and hydrogen-bonding, which explains its higher decrease of FWHM compared to groups close to end of side chain.

3.6. Aggregation state: DLS investigation.

DLS experiments were achieved using a Malvern ZetasizerNanoZS instrument to confirm the presence of Nafion® aggregates and its dependence with the temperature. The autocorrelation function (ACF) measured at room temperature ($T=22^\circ\text{C}$) is shown in Figure 12a. It can be seen that the ACF does not correspond to a single exponential decay function, showing the existence of several decay times (non-monomodal size distribution). The data were first analysed using the NNLS method. This analysis can fit the autocorrelation only up to 6000 μs . Therefore, hydrodynamic radius R_h distribution (**Figure 12(b)**) resulting from this analysis shows a truncated peak higher $1\mu\text{m}$. To fit the entire ACF (**Figure 12(a)**), data need to be analyzed using a deconvolution. Such a deconvolution was achieved using the SLS software ALV-5000 Based on CONTIN algorithm, which is recommended for multimodal size distribution and/or polydisperse samples. The resulting R_h distribution function appears to be complex (**Figure 12(c)**) with four peaks centered at particle sizes of 9nm, 209nm, 10 μm and 265 μm . The three peaks above 100nm point out existence of aggregates. Therefore it can be concluded that PFSA LSC in aqueous media at room temperature is aggregated. It is important to take into account that values of particles size above micrometer should be taken carefully. Indeed, ZetasizerNanoZS is recommended for particles size less than micrometers. Nevertheless, ACF shows long relaxation times which point out an obvious presence of large particles. Therefore, all particles size above micrometers exists but the values are not precise as the lower one.

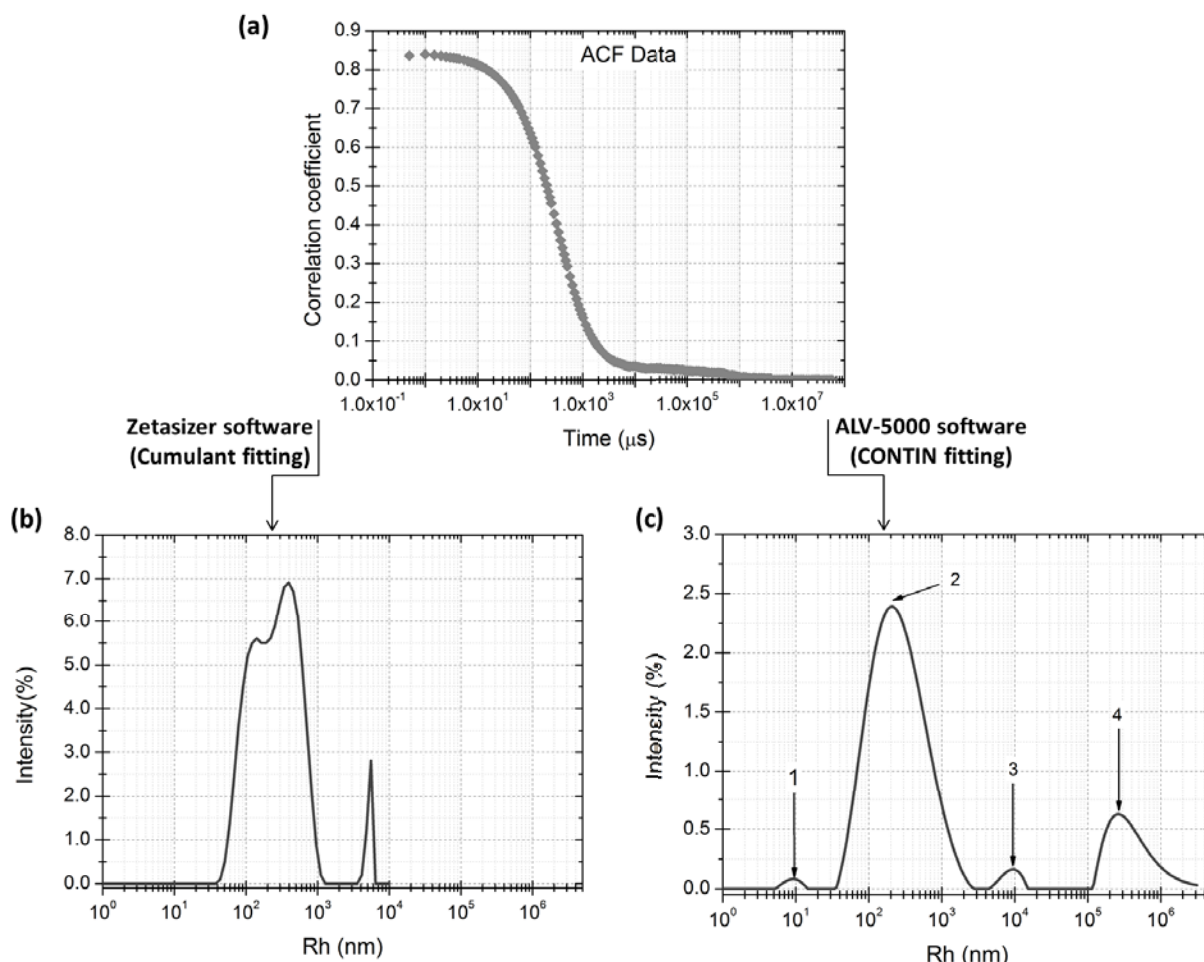


Figure 12. DLS measurement of PFSA LSC solution at 0.8wt%, EW=1000 and $T=22^\circ\text{C}$. (a) AutoCorrelation Function (ACF). Intensity distribution as a function of R_h obtains with (b) non-negatively constrained least squares (NNLS) or (c) CONTIN fitting.

Thus, all observation of aggregation studies on Nafion® polymer in different media [26-28, 32, 33, 39, 40], that showed existence of different aggregates types, can be extended to aqueous Nafion® solution. Indeed Nafion® was reported to associate as primary aggregates, the so-called fringed-rods, via hydrophobic interactions between backbones. These primary aggregates can further interact by electrostatic attraction through ionic side chain to form secondary aggregates. Moreover the existence of “dangling” polymer chains forming microgel based aggregates has also been reported in the literature [27, 40]. This last model of fringed-rod-based microgel corresponds to a cross-linking mechanism due to cooperation between two “dangling” polymers inside two different fringed-rod aggregates or due to a polymer chain participating to two different fringed-rod aggregates. As explained by

Jiang *et al.* [27], a fast mode is often detected by DLS in cross-linked microgels and bulk gel systems. This allows them to support the fringed-rod-based microgel model on assigning the fast mode observed by DLS to the motion of segments between two fringed-rod aggregates.

In our study, it can be seen that intensity size distribution at room temperature (**Figure 12(c)**) is compatible with all these types of aggregates. Indeed the **Figure 12(c)** reports a fast mode at about 0.03 ms (i.e $R_h = 9$ nm) corresponding to peak 1. Therefore this peak was assigned to the existence of associated rods between two crosslinking points, *i.e* two aggregates. Peaks named 2 and 3 between 31nm-14 μm and peak 4 beyond 100 μm are assigned to PFSA LSC fringed rod and fringed-rod-based microgel aggregates. Those two types of aggregates will form secondary aggregates through hydrogen-bonding between ion pairs and water molecules. A schematic representation was drawn in **Figure 13** to summarize the different aggregates.

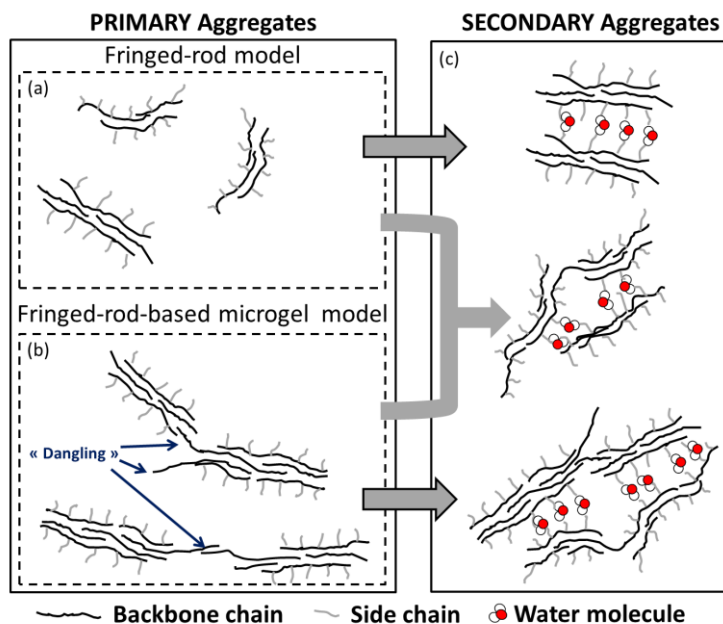


Figure 13. Scheme of aggregates models: -Primary aggregates formed by hydrophobic interaction (a) fringed-rod model, (b) fringed-rod-based microgel model -Secondary aggregates (c) corresponding to primary aggregates associated by hydrogen-binding through ion pairs.

The intensity size distributions extracted from measurements at different temperatures are plotted in **Figure 14(a)**. DLS experiments were performed on a 0.8% wt. PFSA LSC solution with 1000 EW. The graph highlights a decrease of both the FWHM and the peak position. Those phenomena are a consequence of, respectively, polydispersity and particles size

decrease. Indeed, if the main peaks, i.e peak 2 and 4, were followed as term of hydrodynamic radius versus temperature (**Figure 14**) a severe decrease is observed. Two tendencies were pointed out. First, a fast decrease until 50°C which corresponds to a concentration detected as constant in ^{19}F NMR quantification (**Figure 8**). Then from 50°C to 80°C, the drop is lower while the concentration detected increases. Correlation between ^{19}F NMR and DLS investigation evidences secondary aggregates formed by hydrogen-bonding. Those secondary aggregates create an underestimation of concentration. Under thermal treatment, secondary aggregates were broken while the detected concentration increases to the accurate one. Nevertheless, at 80°C particle sizes of about 150nm and 2 μm are still observed, which underlines the presence of aggregates. Therefore, the low PFSA concentration (R parameter) cannot be attributed to aggregates but to a specific type of aggregates called “NMR silent aggregates”; corresponding to aggregates that do not respond under NMR excitation. “NMR silent aggregates” are a known phenomenon in NMR, already observed with polymers [41-44]. DLS and NMR measurements as a function of temperature allow to point out a critical aggregates size of 30 μm (highest size at 80°C) for solution of 0.8wt% (**Figure 14**). Above this value, aggregates seem to be “NMR silent”. To avoid these aggregates size a thermal treatment at 80°C needs to be done to break secondary aggregates responsible for the biggest particles.

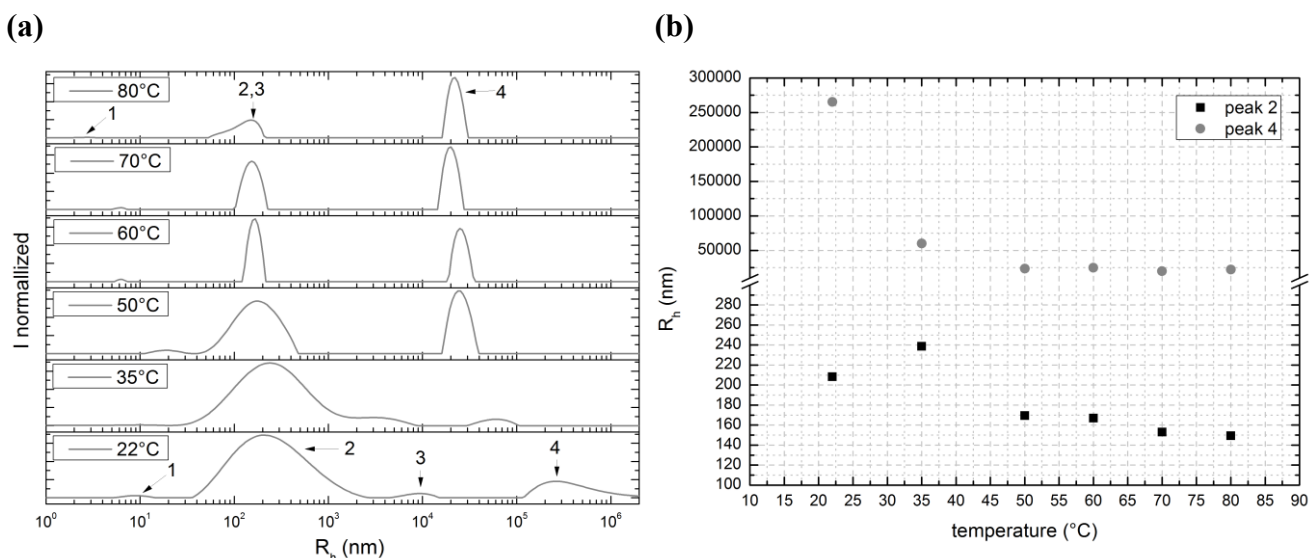


Figure 14 (a) Intensity size distributions obtained at 173° scattering angle using CONTIN of dilute PSA LSC solution (0.8wt%) for temperature of 22, 35, 50, 60, 70 and 80°C. (b) Size particles at maximum peak (from the two main DLS peaks) versus temperature for PFSA LSC solution of 0.8%wt and EW=1000.

4. Conclusion

This paper proposes a “two-step ^{19}F NMR quantification method” validated in a large fluorine concentrations range. The protocol is schematized in **Figure 15**.

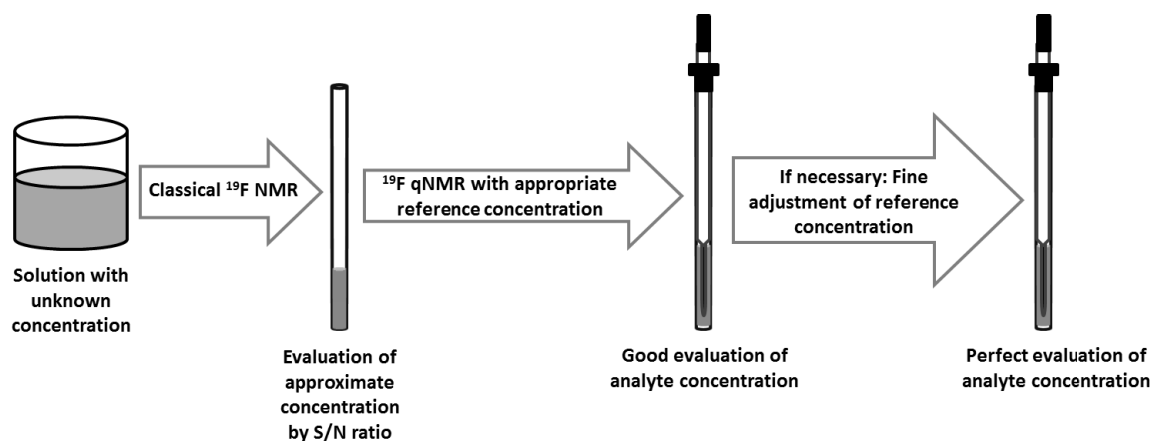


Figure 15. Schematic of ^{19}F NMR protocol: determination of unknown fluorine solutions concentration.

The first step consists in a fast estimation of concentration using S/N the parameter. This powerful ^{19}F NMR quantification method using no reference was developed for both short molecules and polymer and it is independent of the experimental temperature and number of scans. This method covers a large range of concentration and results in an approximate estimation of the concentration. This first step is useful in order to choose the

concentration of the reference. Then, in a second step, the optimized reference concentration may be used for precise evaluation of the concentration with classical NMR quantification.

This work points out the possibility of quantification using trifluorotoluene (TFT) as the external reference and a capillary/NMR tube set up for both short molecules and polymers. In the case of short molecules as trifluoroacetic acid (TFA), the quantification was found to be accurate even if the recycle delay (D_1) parameter is not fully optimized.

For PFSA LSC polymer, the concentrations evaluated were found not quantitative at room temperature, for all the EW values. This underestimation is not dependent on the D_1 , even for optimized value. In fact, the accuracy of the quantification method was validated only for 80°C experimental temperature.

This underestimation of the concentration at room temperature arises from the presence of “silent aggregates”. These silent aggregates can be defined as secondary aggregates with sizes higher than 30 μm . The cohesion of these silent aggregates originates from hydrogen bonding, and can be dispersed with increasing the temperature above a threshold temperature of 80°C.

This work also reaches its main goal by proposing protocol to quantify low concentration of PFSA LSC (0.04 to 1.40 wt%) by fluorine NMR to monitor extraction of the degradation products.

This protocol will be used to investigate PFSA LSC degradation in PEMFC active layer through quantification of its potential degradation products. Indeed, the established protocol can be applied on extraction solutions with traces of either polymers or small molecules. This will be the subject of future publication.

References

1. Panchenko, et al., *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(11): p. 2891-2894.
2. Danilczuk, et al., *Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(23): p. 8031-8042.
3. Lin, et al., *Electron spin resonance study of chemical reactions and crossover processes in a fuel cell: Effect of membrane thickness*. Journal of Power Sources, 2013. **233**: p. 98-103.
4. Curtin, et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 41-48.
5. Ghassemzadeh, et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(34): p. 14635-14645.
6. Mittal, et al., *Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154**(7): p. B652-B656.
7. Inaba, et al., *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5746-5753.
8. Aoki, et al., *Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1509-1513.
9. Chen, et al., *The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1436-1447.
10. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. Fuel Cells, 2005. **5**: p. 302-308.
11. Xie, et al., *Durability of PEFCs at High Humidity Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A104-A113.
12. Kinumoto, et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.

13. Xie, et al. *Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. 2005. Pacific Grove, CA.
14. Zhou, et al., *Chemical Durability Studies of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers and Model Compounds under Mimic Fuel Cell Conditions*. *Macromolecules*, 2007. **40**(24): p. 8695-8707.
15. Xie, T. and C. Hayden, *A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage*. *Polymer*, 2007. **48**: p. 5497-5506.
16. Ma, et al., *^{19}F NMR studies of Nafion® ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons*. *Solid State Ionics*, 2007. **178**(29-30): p. 1568-1575.
17. Bharti, et al., *Quantitative ^1H NMR spectroscopy*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012. **35**(0): p. 5-26.
18. Claridge, T.D.W., *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Second Edition ed, ed. Elsevier. 2009. 383.
19. Bashkatov, et al. *Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: a simple approximation*. 2003.
20. Dobbins, et al., *Change of refractive index of water as a function of temperature*. *Journal of the Optical Society of America*, 1973. **63**(3): p. 318-320.
21. Chen, et al., *^{19}F and ^{13}C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR*. *Macromolecules*, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.
22. Moukheiber, et al., *Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC)*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **389**: p. 294-304.
23. Dolbier, W.R., *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*. Wiley ed. 2009.
24. Richards, et al., *Some of the Other Nuclei*, in *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd. p. 151-155.
25. Reich, H.J., *Fluorine NMR Data* "<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr/f-data.htm>". 2007-2012.
26. Lee, et al., *Solution properties of nafion in methanol/water mixture solvent*. *Polymer*, 2004. **45**(8): p. 2853-2862.
27. Jiang, et al., *Effect of Additives on Self-Assembling Behavior of Nafion in Aqueous Media*. *Macromolecules*, 2001. **34**(22): p. 7783-7788.

28. Lousenberg, R.D., *Molar mass distributions and viscosity behavior of perfluorinated sulfonic acid polyelectrolyte aqueous dispersions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(4): p. 421-428.
29. Kang, et al., *Effect of Nafion aggregation in the anode catalytic layer on the performance of a direct formic acid fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2649-2652.
30. Ma, et al., *Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting*. Polymer, 2009. **50**(7): p. 1764-1777.
31. Yuan, et al., *A Study of the Effect of Heat-Treatment on the Morphology of Nafion Ionomer Dispersion for Use in the Passive Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Membranes, 2012. **2**(4): p. 841-854.
32. Ngo, T.T., et al., *Conformation of Nafion molecules in dilute Isopropyl alcohol/water mixture solutions* Proceedings of International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA) 2011, 2011.
33. Cirkel, et al., *Equilibrium Aggregation in Perfluorinated Ionomer Solutions*. Macromolecules, 1998. **32**(2): p. 531-533.
34. Liu, W.-H., et al., *Static light scattering and transmission microscopy study of dilute Nafion solutions*. e-Polymer, 2007. **109**.
35. Loppinet, et al., *Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(10): p. 1884-1892.
36. Rubatat, et al., *Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions*. Macromolecules, 2004. **37**(20): p. 7772-7783.
37. Shriver, D.F. and M.P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, ed. D.B. Larcie. 2001.
38. Collette, F., *Vieillissement hygrothermique du Nafion*. 2008, Arts et Metiers ParisTech. p. 175.
39. Welch, et al., *Nafion in Dilute Solvent Systems: Dispersion or Solution?* ACS Macro Letters, 2013. **1**(12): p. 1403-1407.
40. Szajdzinska-Pietek, et al., *Self-Assembling of Perfluorinated Polymeric Surfactants in Nonaqueous Solvents. Electron Spin Resonance Spectra of Nitroxide Spin Probes in Nafion Solutions and Swollen Membranes*. Langmuir, 1994. **10**(7): p. 2188-2196.
41. Hirst, et al., *Low-Molecular-Weight Gelators: Elucidating the Principles of Gelation Based on Gelator Solubility and a Cooperative Self-Assembly Model*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(28): p. 9113-9121.

42. Hamley, et al., *Influence of the Solvent on the Self-Assembly of a Modified Amyloid Beta Peptide Fragment. II. NMR and Computer Simulation Investigation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **114**(2): p. 940-951.
43. Miravet, et al., *Self-assembly of a peptide amphiphile: transition from nanotape fibrils to micelles*. Soft Matter, 2013. **9**(13): p. 3558-3564.
44. Sanna, et al., *New Class of Aggregates in Aqueous Solution: An NMR, Thermodynamic, and Dynamic Light Scattering Study*. Langmuir, 2006. **22**(14): p. 6031-6041.

Résumé

L'analyse par spectroscopie RMN ^{19}F des solutions commerciales de Nafion® et des solutions d'acide trifluoroacétique (TFA) a permis de mettre en place une nouvelle méthode de quantification. Cette méthode peut être utilisée pour la quantification de tout type de molécule fluorée (petite molécule, polymère) via une simple mesure du signal-sur-bruit (S/N). La puissance de cette technique réside dans le fait qu'aucune référence (externe ou interne) n'est nécessaire et quelle s'applique quels que soient le nombre de scan et la température utilisés lors de l'acquisition.

L'étude de la quantification du polymère Nafion® par la méthode classique de quantification à l'aide d'une référence externe met en évidence une sous-estimation importante des concentrations mesurées par RMN. Cette sous-estimation de la concentration a été corrélée à la présence d'agrégats de grandes tailles ($R_h > 30\mu\text{m}$), détectés par diffusion dynamique de la lumière (DLS), communément appelés « NMR silent agregat ». Les tailles de l'ensemble des agrégats présents dans la solution aqueuse de Nafion® diminuent lorsque la température augmente. Cette diminution des tailles d'agrégats est corrélée à l'augmentation de la concentration détectée par l'analyse RMN ^{19}F . Ce comportement a pu mettre en évidence qu'une température de 80°C est nécessaire pour une estimation correcte de la concentration. Ainsi, pour toute quantification du Nafion® en milieu aqueux il sera indispensable de réaliser l'acquisition RMN dans des conditions de température de 80°C .

Par ailleurs, l'analyse DLS couplée aux différents travaux de recherche présents dans la littérature nous a permis de proposer des modèles de structure et d'évolution des agrégats présents dans la solution aqueuse de Nafion®.

✧ CHAPITRE C ✧

IONOMER DEGRADATION MECHANISM IN PEMFC'S ACTIVE LAYER

L'ETUDE par spectroscopie RMN ^{19}F développée dans le chapitre précédent nous a permis de mettre en avant un comportement particulier du Nafion® en solution aqueuse qui influence la mesure de quantification. Dans le cadre du chapitre B, un protocole de quantification par le rapport S/N suivi d'une quantification classique à l'aide d'un étalon externe a été proposé. L'ensemble de ces observations sera pris en compte dans les chapitres suivants. Le protocole de quantification sera utilisé pour les quantifications à venir.

Les caractérisations du ionomère à l'état solide par les techniques communément utilisées pour les membranes (IRTF, Raman, RMN à l'état solide, ATG/MS...) n'ont pas été très concluantes pour mettre en avant des modifications de structure chimique. C'est pourquoi nous allons tenter d'extraire et de mettre en solution le liant ionomère. L'état liquide permet une analyse par spectroscopie RMN, plus sensible aux modifications de structure chimique.

Dans un premier temps, un travail préliminaire sera mené sur des solutions commerciales de Nafion® afin d'étudier l'influence de l'extraction Soxhlet (dispositif, température, temps d'extraction) sur le Nafion®. Puis, une fois les paramètres Soxhlet optimisés, l'extraction sera réalisée sur les électrodes afin d'extraire les produits de dégradation hydrosolubles et/ou le Nafion®.

IONOMER DEGRADATION MECHANISM IN PEMFC'S ACTIVE LAYER.

A. El Kaddouri, L. Flandin, C. Bas

*LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP - Université de Savoie - Université J. Fourier –
LMOPS-INES – Bât. Hélios – Campus de Savoie Technolac, F-73376 Le Bourget du Lac
Cedex, France.*

1. Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is now clearly imposed as clean energy conversion device. Indeed, PEMFC produces only electricity, water and heat and reduces emission of greenhouse gases. Despite this important quality a critical issue limits the commercialization of PEMFC. Their durability is often considered as the main limitation to commercialization. Therefore academia and fuel cell industries are actively working together to understand failures and the mechanisms occurring in fuel cell systems to improve their lifetime.

Durability test allows pointing out different mechanical and chemical causes for cell degradation. However, a major reason for fuel cell failures is degradation of heart system: the Membrane-Electrode-Assembly (MEA). Indeed, large amount of studies frequently discussed catalyst, carbon support and membrane degradation. Hence, it is known that membrane undergoes mechanical and chemical degradations observed by pinhole/crack formation [1, 2], membrane thinning [3-5], and membrane swelling resulting with electrodes/membrane delamination [6, 7]. Moreover, membrane degradation is mostly discussed in terms of chemical degradation. Release of fluoride and sulfate ions [1, 5, 8, 9], thickness membrane evolution [3-5, 10], ion-exchange capacity decrease [1] were experimentally observed and point out as indicators of chemical degradation. Combining in-situ and ex-situ protocols allowed to obtain more reliable and detailed understanding on membrane degradation and also to observe carbon support corrosion [11-13], decrease of electrochemical active area of platinum [7, 8], dissolution and increase of platinum catalyst particle size [11, 12, 14-16], and platinum migration into membrane [15, 17]. Therefore a large number of studies aimed at

investigating/understanding MEA degradations and to propose degradations mechanism, while only few of them are focused on the ionomer in active layer (AL).

Indeed, only few investigations by DRX [6] and XPS [13, 18] were reported on ionomer in AL which point out a structural and chemical change after fuel cell operation. These technics show that ionomer undergoes a structural reorganization and a chemical degradation. This lack data is mainly due to difficulty in characterizing ionomer, surrounded by metal catalysts and large amount of black carbon, with traditional approaches. Further investigations on ionomer are needed because of its important role in proton conductivity and its binder properties of AL compounds (triple phase boundary). Moreover, without any proves two different scenarios can be thought. On the one hand, AL ionomer could be weakly degraded since platinum can scavenge H_2O_2 and $\text{HO}\cdot$ radicals [19]. On the other hand, more severe dissolution and degradation can be expected for AL ionomer due to a large exposure to water during fuel cell operation [8]. As a consequence, considering degradation mechanisms of AL ionomer as identical as Nafion® membrane is not obvious.

Therefore, we propose to investigate degradation products of AL ionomer with a Soxhlet extraction. Soxhlet extraction is an usual methodology used for purification or extraction. This extraction method was already investigated on aged MEA by Iojoiu and *al.* [20] to extract Nafion® and degradation products. Extracting the entire MEA introduce doubts about origin of the extracted degradation products. Therefore this work will innovate on studying only AL to remove any doubt on the origin of extracted products. A preliminary study will be performed on Nafion® commercial solution to find optimum parameters of the Soxhlet extraction. Then using these optimum parameters, the Soxhlet extraction on electrodes will be proceeded to investigate ionomer degradation.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals, solvents and supplies

Aqueous Perfluorosulfonic acid long side chain (PFSA LSC) solutions were purchased from Fumatech Co. with equivalent weights of 1000 EW containing 5%_{wt} Nafion®. Trifluorotoluene, provided by Fisher Scientific, was chosen as a reference for ^{19}F NMR. D_2O from Eurisotop was added on each solution analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to provide deuterium lock.

The MEAs were provided by Axane industry. Two types of MEA were studied: aged and fresh MEA. Aged MEA undergo 10400 hours of fuel cell operation at 20A while fresh MEA operate 10h in a stack to wash impurities. They will be referred to as, respectively, aged and new MEA.

2.2. Soxhlet extraction

- **Commercial Nafion®**

Soxhlet extractor was used without thimble (with an empty reservoir) and flask was filled by 300ml of commercial Nafion® solution (C=0.1%wt or 0.5%wt). Heating mantle temperature and extraction times depend on the experiment. Three mantle temperatures were tested: 120°C, 110°C and 105°C. At different times, small amount of solution (≈ 1 ml) was extracted to be analyzed by ^{19}F NMR while the rest of solution remained under cycling Soxhlet extraction.

- **MEA extraction**

Soxhlet extraction was performed on new and aged (under fuel cell operation) MEA's. MEA was peeled off to separate Gas Diffusion layer/Electrodes (GDE) from membrane, and then the GDE ($\sim 94\text{cm}^2$) was placed in polyethylene thimble in the Soxhlet glass reservoir. 300ml of UHQ water were added in flask as extractor solvent. After 15 days of extraction the solution in the flask was concentrated by Rotavapor and then chemically characterized by ^{19}F NMR.

2.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on thermobalance TGF1 Netzsch. Measurements were realized under helium gas between 30 to 700°C and under air between 700 to 1000°C at 10°C/min. The switch to oxidant atmosphere enables degradation of all black carbon. The degradation range of ionomer Nafion® was defined between 210-490°C [21-23]. Therefore weight loss between those temperatures is equal to ionomer proportion in active layer.

2.4. ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

• Parameters

NMR experiments were performed on Bruker Advance III/Ultrashield Plus 400 MHz spectrometer at room temperature. ^{19}F NMR spectra were recorded with the following parameters; 90° pulse, relaxation delay of 1 s for all solutions except for degradation product quantification where D_1 was set to 12s, spectra width of 89285.711 Hz, and frequency of 470MHz. All chemical shifts are reported with respect to CFC_3 (0 ppm). Trifluorotoluene solution was used for quantification as an external reference. Capillaries with external reference were inserted into NMR tubes filled by analyte solution with 20%v of heavy water.

• Signal-to-noise (S/N) method

A method developed in a previous work (chapter B) permits to obtain an approximate concentration of analyte in order to select external reference concentration, which should be close to the analyte one. This “two step ^{19}F NMR quantification”, schematized in **Figure 1**, is followed to quantify amount of extracted products. S/N parameter for a same solution also allows to easily point out a change on concentration in the solution.

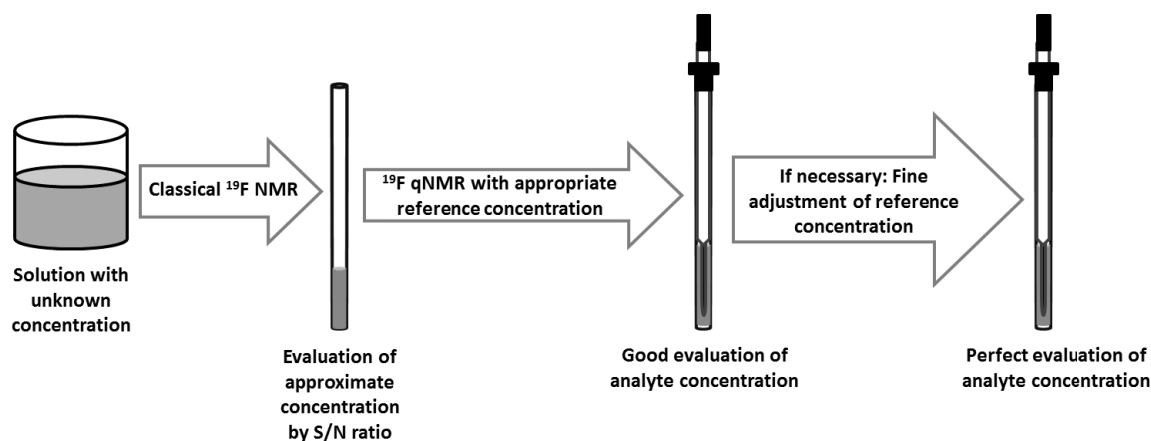


Figure 1. Schematic representation of the protocol allowing to obtain analyte concentration.

Indeed, S/N is proportional to concentration, which can be evaluated thanks to the experimental calibration curve (**Figure 2**).

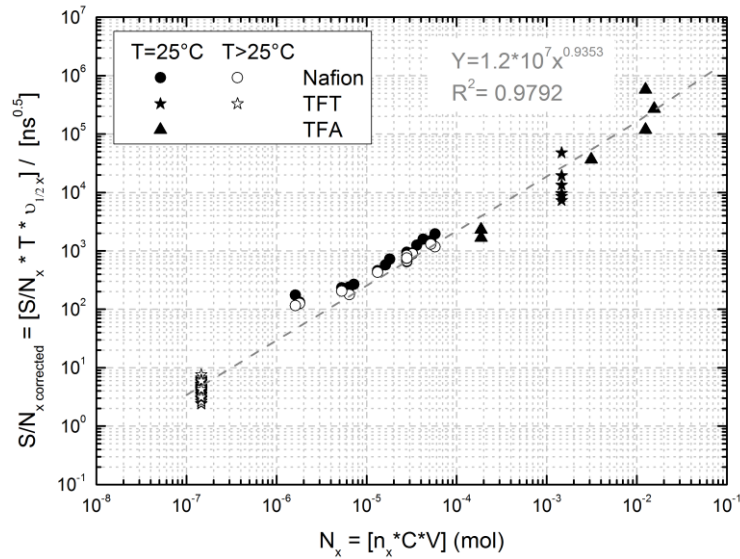


Figure 2. $S/N_{corrected}$ versus spin number in the resonance peak between -80 and -60ppm of Nafion® (dots), trifluorotoluene (stars) and for trifluoroacetic acid (triangle). Measurements at 25°C and at temperatures ranging from 30 to 80°C are shown with filled and unfilled symbols, respectively.

- **Quantitative NMR (qNMR) spectroscopy**

A precise determination of the concentration via a quantitative NMR analysis, with external reference, can be done thanks to relationship in **Equation 1** :

$$C_m^{mol/l} = \frac{I_x}{I_{ref}} \cdot \frac{n_{ref}}{n_x} \cdot \frac{r_{int}^2}{R_t^2 - r_{ext}^2} \cdot C_{ref}^{mol/l}$$

Equation 1

with r_{int} = internal capillary radius, r_{ext} = external capillary radius and R = internal NMR tube radius.

3. Results

3.1. Optimization of Soxhlet extraction : Nafion® aqueous solution

Soxhlet extractions were carried out at three temperatures: 120°C, 110°C and 105°C. During Soxhlet extraction, Nafion® solutions were analyzed by ^{19}F NMR as a function of time. The **Figure 3** represents spectra of fraction analyzed after 3 hours, 3 and 9 days cycling in Soxhlet reactor at 120°C.

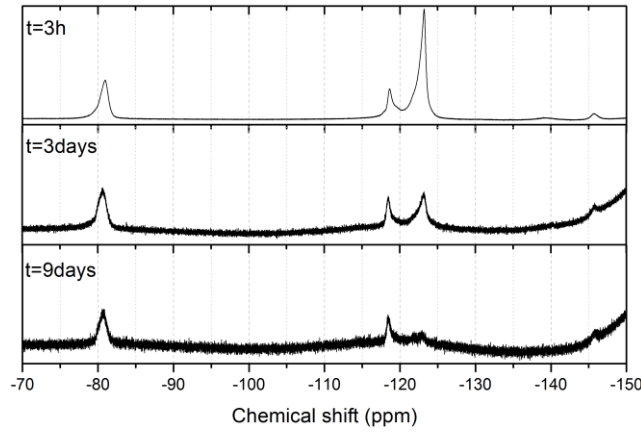


Figure 3. ^{19}F NMR spectrum of Nafion® solution fraction analyzed after 3hours, 3 and 9days of Soxhlet extraction at 120°C.

As expected, most of the characteristic resonance peaks of Nafion® are observed in all the spectra. However, the spectrum signals decrease and change with the increase of extraction time. Indeed, the resonance peak around -122 ppm, which corresponds to $-\text{CF}_2-$ groups of the PTFE skeleton, decreases drastically. Moreover, the signal-to-noise (S/N) decrease is observed, evidenced by the noise rise in the spectrum.

The S/N, concentration and R^* will be followed to study the evolution of these two described observations. The parameter S/N is calculated thanks to the Bruker software in a range of chemical shift between -115 to -125ppm. Concentration was estimated thanks to standard curve established in previous chapter (chapter B). This standard curve enables to quantify Nafion® aqueous solution at room temperature. Parameter R^* is used to evaluate a chemical structure change of Nafion® polymer during Soxhlet extraction cycling. This parameter is defined as a ratio between resonance peak at -80ppm and the one between -115 and -125ppm (**Figure 4**) identified, respectively, as CF_3 , $-\text{O}-\text{CF}_2-$ and $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{SO}_3$ chemical groups [24] :

$$R^* = \frac{I_{-115\text{to}-125\text{ppm}}}{I_{-80\text{ppm}}}$$

Equation2

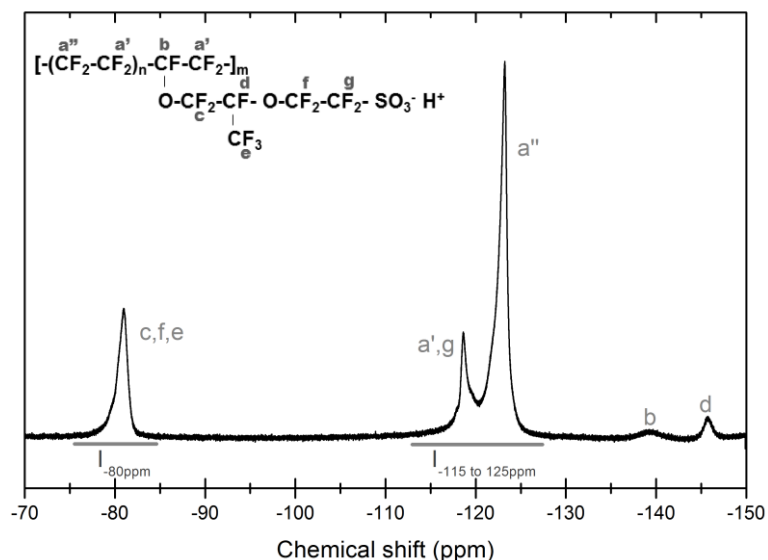


Figure 4. Liquid ^{19}F NMR spectrum of Nafion® and assignments of resonance peaks.

The **Figure 5** plots the parameter R^* as a function of extraction time for a $T=120^\circ\text{C}$ with spectra at 3h, 3 and 9 days.

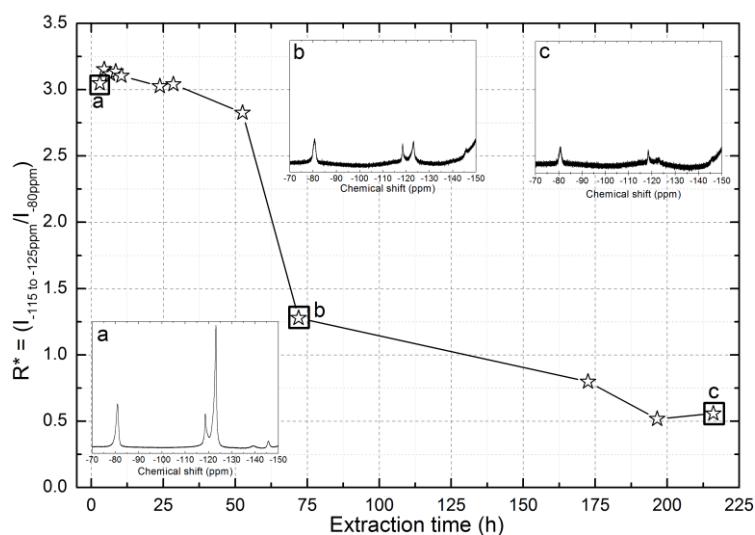


Figure 5. R^* versus extraction time of Nafion® solution cycled in Soxhlet extractor at 120°C , with corresponding spectrum for three point.

R^* is quasi constant from 3 to 50 hours. Then, after 50 hours R^* decreases to a value of 0.5 which indicates a chemical structure change. Three spectra for different extraction times are shown to explain this chemical evolution. This evidences that Nafion® degraded under $T=120^\circ\text{C}$ for extraction time above 50 hours.

Parameter S/N as a function of extraction time for a $T=120^{\circ}\text{C}$ shows an increase for the short time followed by a severe drop (**Figure 6**).

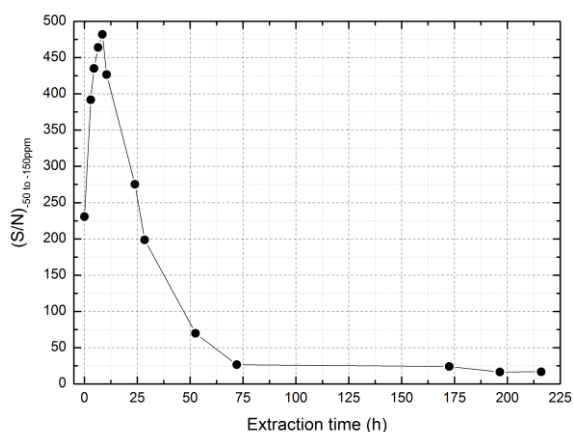


Figure 6. Signal-to-Noise versus extraction time for aqueous Nafion® under $T=120^{\circ}\text{C}$.

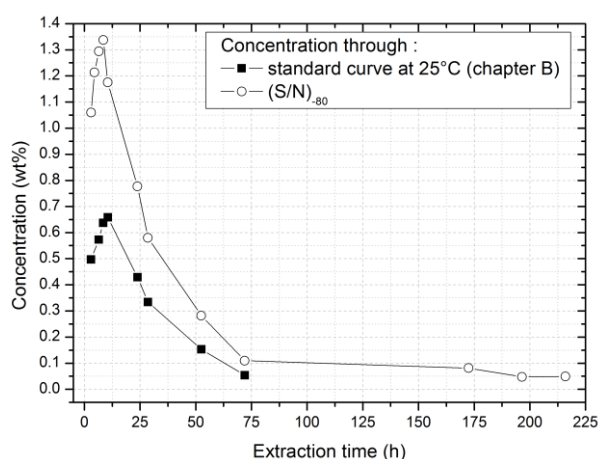


Figure 7. Nafion® concentration of the sample, evaluated by using standard curve proposed in a previous study or via S/N ratio, as a function of extraction time (stopped at 72h).

At 9 hours of Soxhlet extraction, the S/N value doubles compared to the initial one (3h). After the 9 hours of extraction, S/N drops from 500 to 17. Since the experimental conditions are not changed and the protocol followed is similar for all the experiment, this S/N variation is likely due to solution evolution. Indeed, when this behavior is correlated to concentration (**Figure 7**) it can be seen that S/N improvement corresponds to an increase of concentration which can only be the result of an evaporation of solvent during extraction. **Figure 7** also point out a concentration decrease after 9 hours extraction. This drop is correlated to a polymer loss, experimentally observed with a formation of a brown skin on the flask wall. It is important to note that concentration obtained via S/N ratio gives an order of magnitude. Indeed, **Figure 7** shows an important difference between concentration evaluated with classical quantitative NMR and S/N method. Even though S/N ratio gives an order of magnitude it shows a same tendencies as the precise concentration (estimated with quantitative NMR).

To conclude, three phenomena appear during Soxhlet extraction of PFSA LSC commercial solution: first the evaporation of solvent (3 - 9 h), then the polymer loss from solution (9 – 75 h), and finally the chemical degradation (above 50 h).

chains splitting on backbones polymer (**Figure 9**).

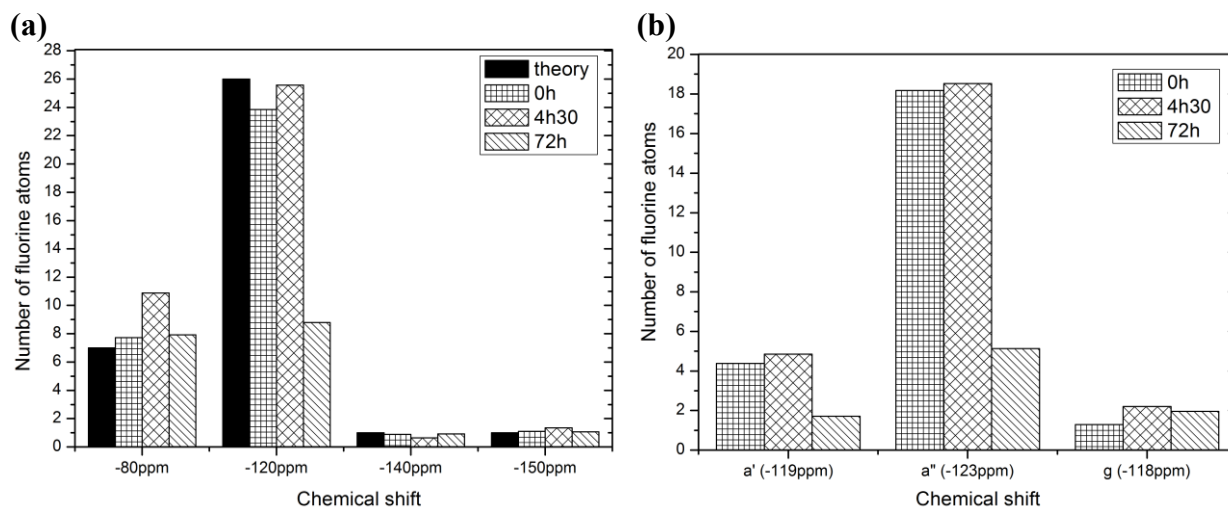


Figure 8. Decomposition of resonance peak corresponding to spectra of Nafion® solution at different extraction times (a) all resonance peaks grouped (b) decomposition of CF₂ resonance peak

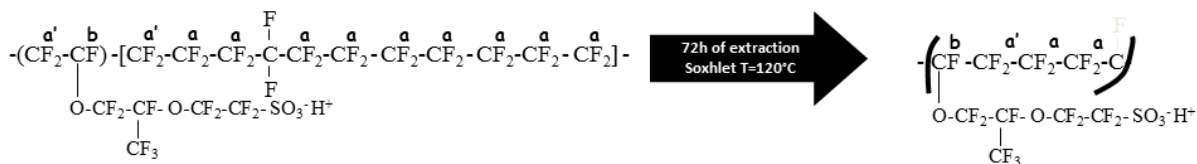


Figure 9. Schematic representation of a mechanism proposed for Nafion® degradation by Soxhlet extraction based on liquid ^{19}F NMR results and deconvolution of spectra.

flask wall and degradation of polymer in solution.

The evolution of S/N, quantification and R^* were monitored for Soxhlet extraction at other flask temperatures (110 and 105°C) in order to investigate the influence of temperature. Those experiments and results were summarized on a time-temperature-transformation (TTT) diagram (**Figure 10**).

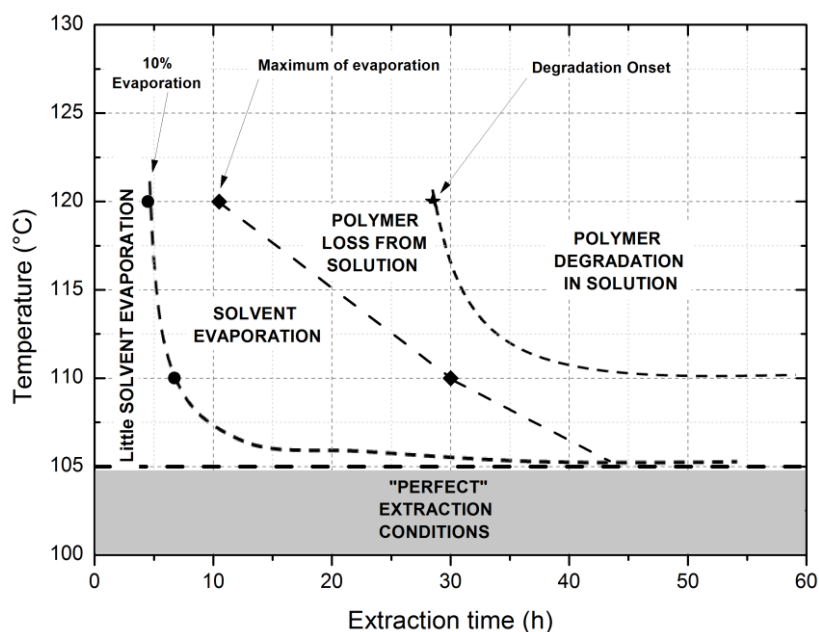


Figure 10. Time-temperature-transformation diagram of aqueous Nafion® cyclized in a Soxhlet extractor.

Four limits were proposed thanks to S/N, R^* and concentration variation. The maximum and 10% evaporation represent the extraction time where concentration and S/N are, respectively, at their maximum value and 10% of the maximum value. The degradation onset, which delimits polymer degradation area in the **Figure 10**, is evaluated by the extraction time where R^* starts to decrease. In other word the degradation onset corresponds to the beginning of chemical change in the co-monomer unit. TTT diagram points out five areas delimited by the four limits previously detailed. As shown in the TTT diagram, at 110°C degradation is not observed but solvent evaporation and formation of polymer skin on flask wall (loss of polymer from solution) occurred. This diagram clearly expresses risks taken for a given temperature/extraction time and point out temperature influence. It highlights a “safety area” below 105°C where none of those three phenomena; solvent evaporation, loss of polymer and degradation, appears. As a consequence, all Soxhlet extraction on electrodes will be carried out at 105°C for fifteen days.

3.2. Soxhlet extraction of new and aged GDCathode.

To perform ionomer extraction with the Soxhlet, the MEA were first peeled off to get GDCathode. Each GDCathode was extracted with water for fifteen days at 105°C. At the end of extraction the solvent was evaporated to concentrate solution before the ^{19}F NMR analysis. This protocol was done for aged and new MEA. Three experiments were performed on aged GDCathode to check the reproducibility.

^{19}F NMR Spectra of extracted fluorine products from aged and fresh GDCathodes were plotted in **Figure 11**.

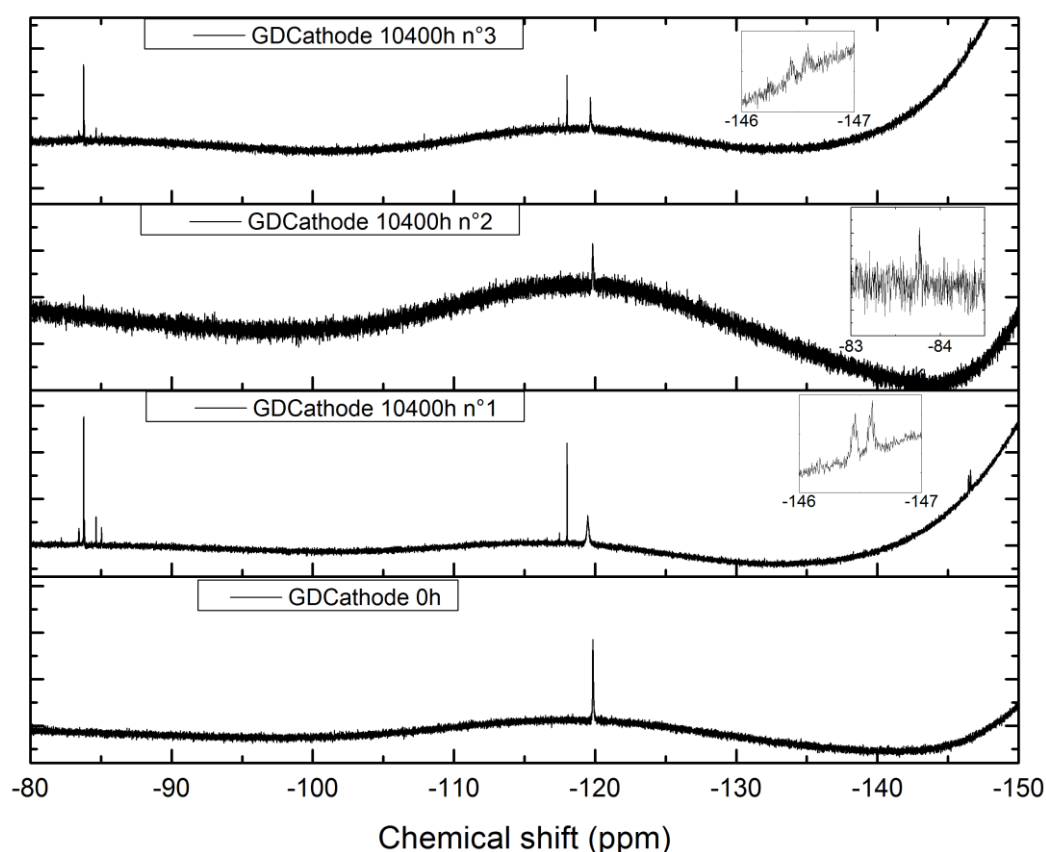


Figure 11. ^{19}F NMR Spectra of solutions from Soxhlet extraction on GDCathode new (bottom) and aged (others)

The spectra show a resonance peak around -120ppm which appear for all samples; aged and fresh MEA. This resonance peak is attributed to $-\text{CF}_2-$ group of polytetrafluoroethylene group (PTFE), which is in agreement with literature [25, 26]. It is expected to observe a second resonance peak around -82ppm attributed to the end groups $-\text{CF}_3$. But due to an extremely large number of $-\text{CF}_2-$ groups, PTFE mostly resonate at single chemical shift of -120ppm

independently of molecular weight [26]. Indeed, regardless of the extraction (**Figure 11**) a single resonance peak at -120ppm was observed. -CF₂- groups are actually in large number which results on an intense chemical shift at -120ppm overwhelming -CF₃ resonance peak. Since the TFE unit appears in fresh GDCathode, it can be assumed to be the hydrophobic agent from MicroPorous Layer (MPL) and/or Gas Diffusion Layer (GDL).

Since NMR analysis is powerful in term of quantification, concentration with an easy and fast method previously developed in chapter B was investigated to estimate TFE concentration. S/N method gives the order of magnitude of concentration thanks to master curve (**Figure 2**).

Thanks to S/N ratio, a number of mole per surface unit were calculated for water extracts solution which are represented in **Table 1**. The PTFE concentration per surface unit of GDCathode (**Table 1**) extracted from new GDCathode is about 16 times higher than aged ones. Therefore, PTFE extracted from aged GDCathodes cannot be assigned only to degradation occurring during fuel cell operation.

Table 1. Mole of TFE per surface unit for extraction solution of GDCathodes, based on S/N quantification developed in chapter B.

Sample	Concentration of TFE units (mol.cm ⁻²)
GDCathode 0h	5.8*10 ⁻⁸
GDCathode 10400h – n°1	0.6*10 ⁻⁸
GDCathode 10400h – n°2	1.5*10 ⁻⁸
GDCathode 10400h – n°3	1.7*10 ⁻⁸

Several other resonance peaks can also be seen for aged GDCathode at -82, -83, -84, -118 and -146.5 ppm, which are not observed with new GDCathode (**Figure 11**). These results point out a fluorine compound induced by fuel cell operation. Repetition of Soxhlet extraction was performed on three different GDCathodes from a same stack. Their spectra show the presence of three resonance peaks at a same chemical shifts. One exception can be seen for test n°2 **Figure 11** in which only the resonance peak at -83.8ppm can be observed.

Areas under each resonance peak were evaluated for solution pointing a better intensity of resonance peaks (**Figure 11 n°1**) and are represented in **Table 2**.

Table 2. Chemical shift and area under resonance peak detected in aqueous solution of aged GDCathode (Figure 13).

Resonance peak	Chemical shift (ppm)	Integration
A	-146.5	1.1
B	-118	2.00 (reference)
C'	-83	1.00
D	-84	2.79
C	-85	1.03

To identify this molecule, the ^{19}F NMR spectra were compared with those of the literature. Indeed, Healy *et al.* [5] studied water produced during fuel cell operation. By ^{19}F NMR (**Figure 12**) they highlighted the presence of five resonance peaks at approximately -81/-84, -83, -118 and -127 ppm assigned to $-\text{O}-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{CF}-\text{COOH}$ chemical groups respectively.

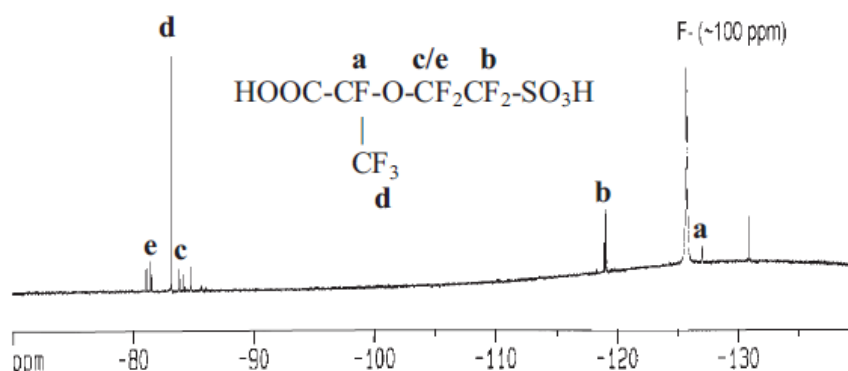


Figure 12. ^{19}F NMR spectrum of fluorinated product detected in water fuel cell [5].

The ^{19}F NMR and mass spectroscopy allowed them to identify the extracted product as a perfluoro(3-oxa-pentane)-1-sulfonic-4-carboxylic diacid: $\text{HOOC}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$. This molecule was also pointed out in Fenton bath of Nafion® membrane [5, 9].

In our case, the same resonance peaks were detected except for the $-\text{CF}-$ group at -127ppm (**Table 2**). Instead, a resonance peak appears at -146ppm with contribution of 1:2

compared to peak at -118ppm ($-\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$). Therefore it is identified as $-\text{CF}-$ groups, more precisely as $-\text{CF-H}$ according to literature [27]. Indeed, resonance peak happened to be a doublet with coupling constant of 50 Hz (**Figure 13**) which corresponds to an order of magnitude of geminal coupling between a fluorine and proton atoms ($^2J_{\text{H-F}}$) [28, 29]. Moreover, it can be seen that integration of all resonance peaks correspond to the correct number of nuclei for each group.

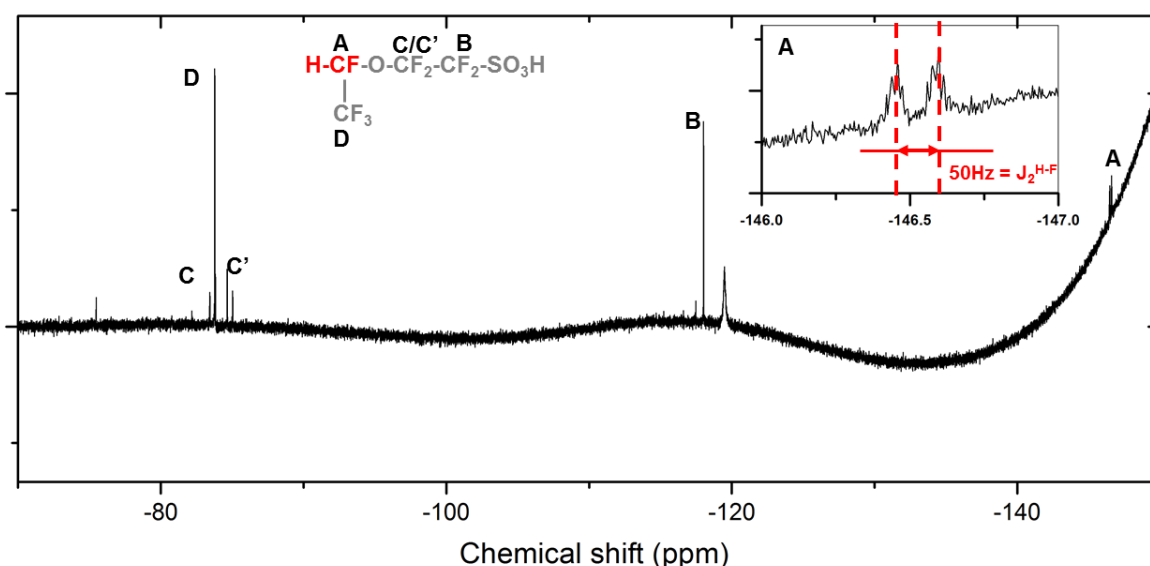


Figure 13. ^{19}F NMR spectrum of aqueous solution from Soxhlet extraction with pure water on aged (10400h) GDCathode

In conclusion, the extracted molecule from aged GDCathode is identified as 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid: $\text{H-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$. On the basis of its chemical structure, this degradation product obviously derived from Nafion® pendant chain.

The difference between molecule reported by Healy and *al.*[5] and the extracted one from our AL may point out a different degradation mechanism. Healy and *al.* [5] underlined an unzipping degradation mechanism while in our case chemical structure suggests that Nafion® degradation in AL occurs by radical attack to the tertiary C-F bond by H^\bullet . Therefore, a degradation mechanism (**Figure 14**) was proposed based on chemical structure of the degradation product extracted from aged GDCathode.

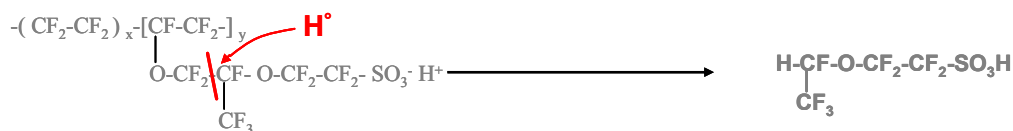


Figure 14. Schematic representation of the assumed mechanisms degradation: side chain attacked by H• radicals to the tertiary -CF- bond.

Ghassemzadeh and *al.* [30], through the study of Nafion® degradation under mimic fuel cell conditions, observed chemical degradation of Nafion® membrane by ^{19}F NMR. Based on their observation they proposed several degradation mechanisms, one of them implied radical attack to tertiary C-F bond.

Based on the most intense resonance peak at -83.7ppm, concentrations of H-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H were evaluated by S/N method and presented in **Table 3**.

Table 3. 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid concentrations per surface unit for extraction solution of GDCathodes, based on S/N quantification developed in chapter B.

Sample	Concentration of 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2- tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid (mol.cm ⁻²)
GDCathode 0h	None
GDCathode 10400h – n°1	1.6*10 ⁻⁹
GDCathode 10400h – n°2	S/N too low
GDCathode 10400h – n°3	9.2*10 ⁻⁹

This S/N method, which is the first step of the method schematized at **Figure 1**, enables us to note that degradation product is in a small amount (~nmol.cm⁻²). It also allowed to choose a precise concentration of the external reference (6.52*10⁻⁵mol.l⁻¹). Therefore, classical quantification with external reference was performed for solution n°3. The standard quantification with external reference permitted to evaluate a concentration of (4.5 ± 0.4)*10⁻⁹ mol.cm⁻². This value is in agreement with the order of magnitude evaluated with S/N method (**Table 3**). This concentration coupled with amount of ionomer present in new GDCathode (evaluated by thermogravimetric analysis) enabled to estimate a degradation amount occurred after fuel cell operation comparing 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethane sulfonic acid concentration and ionic side chain amount before ageing. Since TGA of new GDCathode gives 3%wt ionomer amount (chapter A), the degradation was estimated at 0.28 ±

0.03 % mole of SO₃ degradation product per mole of SO₃ new Nafion®, with hypothesis that all MEA are homogeneously identicals. The low amount of degradation lets assume that ionomer properties, and so electrodes performances, were not affected. It is important to be aware of hypothesis that all degradation products stay in electrodes and was not partially drained in fuel cell water. Further study on ion exchange capacity Nafion® to confirm or contest this very low ionomer degradation is under way and will be reported in a future work.

3.3. Soxhlet extraction on GDAnode, Membrane and GDCathode of a same aged MEA

Soxhlet extraction was performed on GDAnode and membrane of same MEA as GDCathode studied previously (n°1 in **Figure 11**). **Figure 15** represents ¹⁹F NMR spectra of aqueous solution obtained by Soxhlet extraction on GDAnode, membrane and GDCathode. Extraction solution from GDAnode shows same resonance peaks as GDCathode (**Figure 15**) with a lower signal-to-noise ratio. As a consequence, the presence of 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid product indicates a chemical degradation of ionomer in anode side. The spectrum of membrane extraction solution (**Figure 15**) exhibits only one resonance peaks around -120ppm and none corresponding to the degradation product point out in AL. This degradation mechanism could be specific to Nafion® in AL. However, the resonance peak of TFE is observed for the electrodes and membrane. Its presence in electrode may come from the MPL and/or GDL. In the membrane it might due to residual electrode on membrane. It is difficult to establish with any doubts whether the origin of TFE extracted from the membrane.

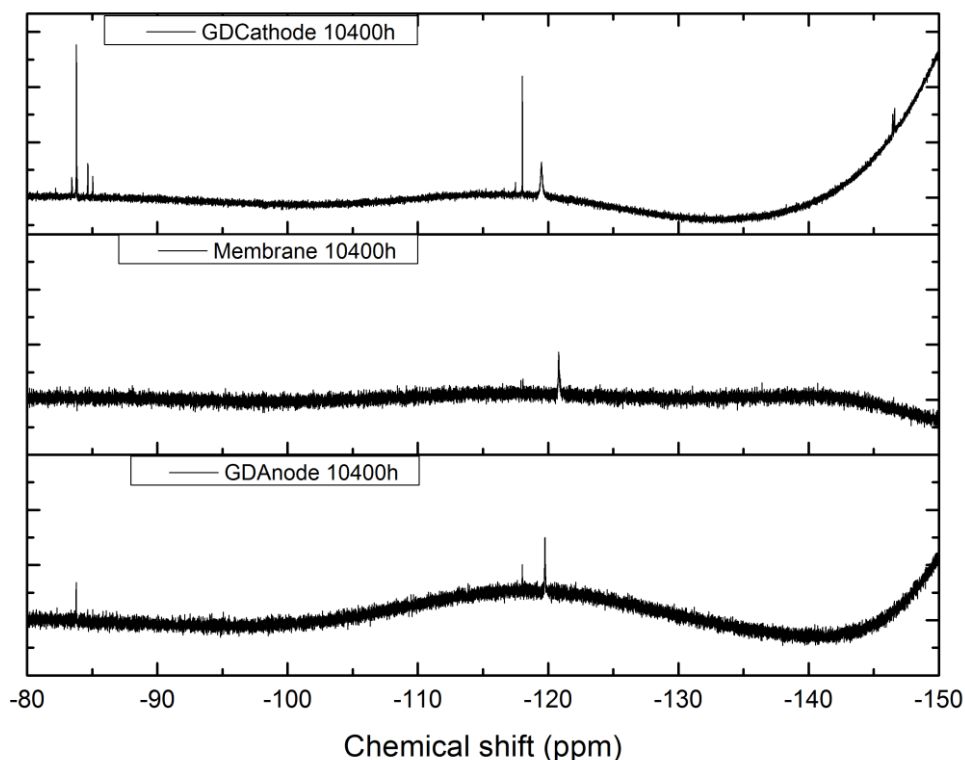


Figure 15. ^{19}F NMR spectra of aqueous solutions from Soxhlet extraction with pure water on aged (10400h) MEA peel off : (bottom) GDAnode, (middle) membrane and (top) GDCathode.

Concentrations of TFE and degradation product were estimated with S/N method (**Table 4**) in the extraction solutions done in same conditions.

Table 4. TFE and 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid concentrations for aged GDE and membrane from the same MEA, based on S/N quantification developed in a previous work.

Sample	Concentration of 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2- tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid (mol.cm^{-2})	Concentration of TFE (mol.cm^{-2})
GDCathode 10400h	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$6.1 \cdot 10^{-9}$
GDAnode 10400h	$0.7 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
Membrane 10400h	None	$2.0 \cdot 10^{-9}$

It can be seen that TFE concentration extracted is about nmol.cm^{-2} for GDElectrodes and membrane. Moreover, it appears that the 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid in Anode side is twice less concentrated than in Cathode side. This is

close to ionomer content ratio between aged cathode and anode, which is equal to 1.6 ± 0.5 (**Table 5**). Consequently those two observations indicate that 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic is specific to ionomer degradation in electrodes. Moreover it clearly expresses that ionomer in both electrode sides (cathode and anode)s is degraded with the same mechanism. It can be explained by gas crossover phenomenon which gives possibility to H^\bullet radical to be formed in Cathode side.

Table 5. Content of Nafion® in GDCathode and GDAnode obtained by thermogravimetric analysis.

Samples (with same extraction and analysis conditions)	Nafion® amount in AL, obtain by abrasion of GDElectrode, by TGA (wt%)
GDCathode	2.5 ± 0.2
GDAnode	1.6 ± 0.4

4. Conclusion

Soxhlet extraction study investigated in this work shows an important dependence on heating mantle temperature and time of extraction (duration). Depending on temperature and extraction duration three phenomena can appear: solvent evaporation, loss of polymer which deposits into flask wall, and Nafion® degradation. Evolution of these phenomena was investigated as a function of temperature which enables to plot a TTT (time-temperature-transformation) diagram. That diagram points out temperature 105°C as perfect temperature to avoid all three phenomena. Therefore, all Soxhlet extractions performed on MEA were realized at 105°C.

Soxhlet extraction performed on GDElectrodes coupled with ^{19}F NMR analysis permit to observe product derived from Nafion® pendant chain for MEA operating under fuel cell; 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid. The degradation of that compound is specific to the degradation of ionomer in electrodes (cathode and anode side). Thus, this study is first to evidence an ionomer degradation in AL and confirms similarities with degradation mechanisms proposed for membranes. Based on chemical structure of the acid extracted it can be assumed that degradation mechanism involves the radical attacks on

tertiary CF bond on Nafion® side chains. Furthermore, ^{19}F NMR quantification permits to evaluate an amount of degradation which is too low to impact performances. To confirm or contest this low degradation, a study of Nafion® extracted from AL (fresh and aged) through its ion exchange capacity will be reported in the following chapter.

References

1. Chen, et al., *The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1436-1447.
2. De Moor, G., et al., *Understanding Membrane Failure in PEMFC: Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales*. Fuel Cells, 2012. **12**(3): p. 356-364.
3. E. Guiliminot, A.C., M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude *Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1106-B1114.
4. Bas, C., et al., *Changes in the chemical structure and properties of a perfluorosulfonated acid membrane induced by fuel-cell operation*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**(4): p. 2121-2132.
5. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. Fuel Cells, 2005. **5**: p. 302-308.
6. Danerol, et al., *Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3479-3484.
7. Ahn, S.Y., et al., *Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 295-303.
8. Xie, et al., *Durability of PEFCs at High Humidity Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A104-A113.
9. Zhou, et al., *Chemical Durability Studies of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers and Model Compounds under Mimic Fuel Cell Conditions*. Macromolecules, 2007. **40**(24): p. 8695-8707.
10. Rodgers, et al., *Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime*. Chemical Reviews, 2012. **112**(11): p. 6075-6103.
11. Zhang, et al., *A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(2): p. 588-600.
12. Yu, X., , and S. Ye, *Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(1): p. 145-154.

13. Parry, V., Berthomé, Grégory, et al., *XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p.2530-2538.
14. Zhao, et al., *Evidences of the migration of Pt crystallites on high surface area carbon supports in the presence of reducing molecules*. Journal of Power Sources, 2012. **217**: p. 449-458.
15. Kim, L., et al., *Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 524-532.
16. Yasuda, K., et al., *Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **8**: p. 746-752.
17. Akita, et al., *Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 461-467.
18. Zhang, F.-Y., et al., *Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(16): p. 4025-4030.
19. Aoki, et al., *Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1509-1513.
20. Iojoiu, C., et al., *Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1115-B1120.
21. Bas, C., et al., *Key Counter Ion Parameters Governing Polluted Nafion Membrane Properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**: p. 1381-1392.
22. Choi, E., *Observation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Degradation Under Dynamic Load Cycling* 2009, faculty of Worcester Polytechnic Institute. p. 74.
23. Lappan, U., et al., *Identification of new chemical structures in poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) irradiated in vacuum at different temperatures*. Radiation Physics and Chemistry, 2003. **67**(3-4): p. 447-451.
24. Chen, et al., *¹⁹F and ¹³C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR*. Macromolecules, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.

25. Fuchs, et al., *Branching and Cross-Linking in Radiation-Modified Poly(tetrafluoroethylene): A Solid-State NMR Investigation*. *Macromolecules*, 1999. **33**(1): p. 120-124.
26. Pham, et al., *Detection of low-level PTFE contamination: An application of solid-state NMR to structure elucidation in the pharmaceutical industry*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2011. **54**(2): p. 401-405.
27. Schiraldi, D.A. *Chemical Durability Studies of Model Compounds and Nafion® under Mimic Fuel Cell Conditions*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005 Conference*. 2005. Pacific grove, California.
28. Dolbier, W.R., *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*. Wiley ed. 2009.
29. Reich, H.J., *Fluorine NMR Data* "<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr/f-data.htm>". 2007-2012.
30. Ghassemzadeh, et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(34): p. 14635-14645.

Résumé

Une étude préliminaire du comportement du Nafion® lors de l'extraction Soxhlet a mis en évidence le rôle néfaste que peut jouer la température du chauffe ballon sur l'extraction. En effet, l'étude d'extraction Soxhlet sur une solution aqueuse Nafion® à différentes températures (105, 110 et 120°C) met en évidence trois phénomènes qui se produisent durant l'extraction : 1) l'évaporation de solvant, 2) la perte du polymère en solution qui se dépose sur le pourtour des parois du ballon et 3) la dégradation du polymère resté en solution. A travers ces observations un diagramme TTT (temps, température, transformation) a été établi. Ce diagramme situe les différents phénomènes décrits précédemment, en fonction de la température utilisée et du temps d'extraction. Grâce à ce diagramme TTT, il a été choisi d'utiliser une température de 105°C, qui ne présente aucun des trois phénomènes, pour les extractions des électrodes.

L'extraction Soxhlet d'électrode supportée par une couche de diffusion des gaz (GDE pour Gaz Diffusion layer/Electrode) a permis d'extraire deux produits hydrosolubles. Ces produits ont été identifiés par spectroscopie RMN ^{19}F comme étant des oligomères de TFE et l'acide 1,1,2,2-tétrafluoro-2-(1,2,2,2-tétrafluoroéthoxy)éthanesulfonique. Le TFE, se trouvant à la fois dans les solutions d'extraction des GDE neuves et vieilles, ne peut être considéré comme un produit de dégradation due au fonctionnement en pile. Au contraire, l'acide 1,1,2,2-tétrafluoro-2-(1,2,2,2-tétrafluoroéthoxy)éthanesulfonique a été détecté seulement dans les GDE ayant fonctionné en pile. Cette molécule possède une structure chimique identique à celle de la chaîne latérale du Nafion®. Elle n'a pas été mise en évidence dans les solutions d'extraction des membranes issues des mêmes AME que les GDE vieilles. Ainsi, il peut être conclu que cet acide est un produit de dégradation de l'ionomère présent dans les électrodes. Par ailleurs, la structure chimique de ce produit de dégradation et les divers mécanismes de dégradation de la membrane Nafion® proposés dans la littérature nous ont permis d'avancer un mécanisme de dégradation chimique du liant ionomère des électrodes de PEMFC.

✧ CHAPITRE D ✧

ETUDE DE LA DEGRADATION DU LIANT IONOMERE DES COUCHES ACTIVES DE PEMFC PAR EXTRACTION SOLVANT

L'ETUDE précédente nous a permis de montrer la présence de molécules de dégradation hydrosolubles par la méthode d'extraction Soxhlet. Les résultats obtenus ont notamment permis de détecter la présence d'un acide perfluoré dont la structure chimique correspond à la chaîne pendante du ionomère PFSA LSC (Perfluorosulfonic acid Long Side Chain) et de PTFE. L'origine du PTFE a été attribuée à l'agent hydrophobe présent dans la MPL et GDL. Dans le cas de l'acide 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonique, nous avons suggéré que ce produit proviendrait de la dégradation du ionomère des électrodes. Ce produit de dégradation étant hydrosoluble, il serait attendu que celui-ci soit continuellement drainé par l'eau lors du fonctionnement en pile. Par conséquent, il est difficile d'établir la sévérité de la dégradation par la quantification de cet acide.

La suite de ce travail va donc consister à évaluer la sévérité de la dégradation du ionomère en étudiant cette fois ci la structure chimique du ionomère après fonctionnement en pile. Pour cela, il a donc été décidé de réaliser une extraction à l'aide d'un solvant organique. Dans un premier temps, la méthode d'extraction par solvant organique utilisée pour extraire le liant ionomère des électrodes sera développée. Les différentes étapes réalisées afin de choisir un solvant optimisé pour cette extraction seront aussi détaillées. Dans un second temps, la macération par solvant organique sera appliquée aux électrodes neuves et vieilles afin d'extraire l'ionomère et d'étudier l'évolution de sa structure chimique.

1. Protocole et choix du solvant optimal

1.1. Choix des solvants

Grâce aux paramètres de solubilité du Nafion® ($\delta_h^{Nafion®} = 14.5 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_d^{Nafion®} = 16.3 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p^{Nafion®} = 9.2 \text{ MPa}^{1/2}$), déterminés dans l'Annexe 2, il est possible de présélectionner les potentiels « bons solvants » permettant de solubiliser le polymère. En s'appuyant sur la théorie d'Hansen [1, 2] et les observations d'Uchida [3], un « bon solvant » doit posséder une constante diélectrique (ϵ) supérieure à 10 et être voisin du polymère dans l'espace d'Hansen.

Afin de réaliser un choix judicieux de solvant d'extraction du Nafion® (PFSA LSC), un diagramme en étoile représentant la distance entre les paramètres de solubilité du PFSA LSC et de certains solvants a été tracé en Figure 1. Cette distance, R_a ($\text{MPa}^{1/2}$), est calculée selon la relation suivante [1] :

$$R_a = \sqrt{4 * (\delta_d^{Nafion®} - \delta_d^{solvant})^2 + (\delta_h^{Nafion®} - \delta_h^{solvant})^2 + (\delta_p^{Nafion®} - \delta_p^{solvant})^2}$$

(Équation 1)

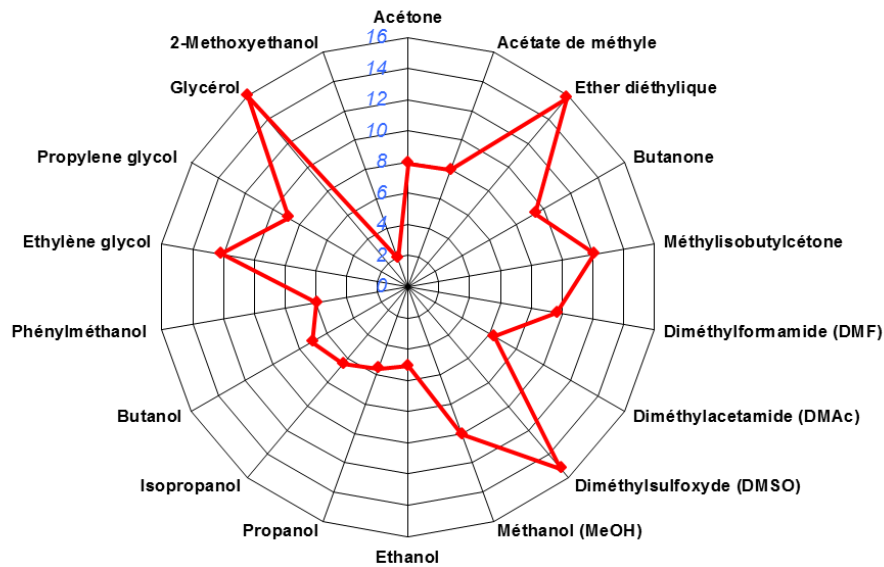


Figure 1. Diagramme de la distance ($\text{MPa}^{1/2}$) entre les paramètres de solubilité des solvants et du polymère PFSA LSC (R_a) pour les solvants qui forment une solution avec le polymère ; $\epsilon > 10$ (Annexe 3).

Dans la **Figure 1**, le centre de la toile correspond au PFSA LSC et chaque point caractérise la distance entre les paramètres de solubilité du solvant et ceux du PFSA LSC. Selon la théorie d'Hansen, le solvant possédant des paramètres de solubilité proche de ceux du polymère, c'est-à-dire une R_a faible, aura une meilleure interaction avec ce dernier. Ainsi, plus le point sera proche du centre, meilleure sera l'interaction avec le polymère PFSA LSC.

Ce diagramme a donc permis de réaliser un choix de :

- Cinq solvants ayant une très forte interaction (R_a inférieur ou égal à 10) avec le PFSA LSC: diméthylformamide (DMF), diméthylacétamide (DMAc), méthanol (MeOH), éthanol (EtOH) et isopropanol (IsoprOH),
- trois solvants avec une interaction moins forte (R_a supérieur à 10) : diméthylsulfoxyde (DMSO), éthylène glycol et glycérol.

1.2. Mode opératoire de l'extraction par solvant

La méthode d'extraction du ionomère par solvant consiste à plonger la GDE dans un solvant et de mettre l'ensemble sous agitation sur un plateau agitateur (**Figure 2**). Après un certain temps de macération (t_{mcr}), une quantité d'environ 1ml de la solution est prélevée. Celle-ci est ensuite filtrée sur papier coton afin d'éliminer les particules de noir de carbone qui empêcheraient l'analyse de la solution par RMN ^{19}F .

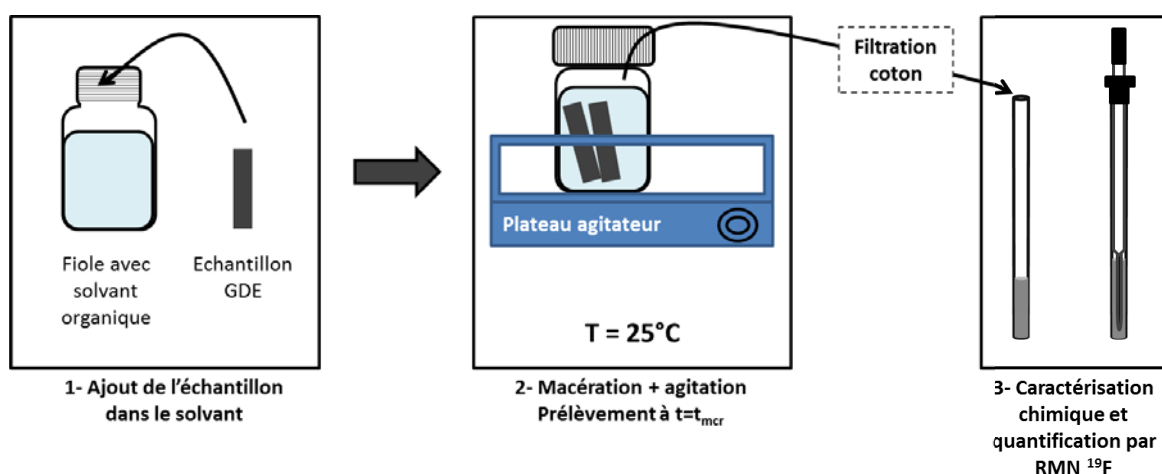


Figure 2. Schéma de la méthode d'extraction par voie solvant du ionomère de l'ensemble GDE et de la technique de caractérisation utilisée.

Dans un premier temps, afin de mettre en place le protocole et déterminer un solvant optimal, les essais de macération ont été réalisés sur une surface d'environ 47cm², soit une demi-GDE, sur des GDCathodes d'AME vieillis. Il a été choisi d'étudier exclusivement la cathode car celle-ci contient une quantité plus importante de ionomère que l'anode (chapitre A).

1.3. Effet du solvant sur l'extraction et la stabilité chimique du ionomère

- **Ethylène glycol et Glycérol**

La macération dans le glycérol n'a pas permis d'extraire la couche active de la GDCathode. Le glycérol du fait de sa grande viscosité ne semble extraire aucun élément de la couche active à température ambiante. L'éthylène glycol permet au contraire une certaine extraction de la couche active par la coloration de la solution en noir. Cette coloration est caractéristique du carbone de la couche active.

La **Figure 3** représente les spectres RMN ¹⁹F des solutions de macération dans l'éthylène glycol pour un temps de macération de 3 j et plus d'1 mois.

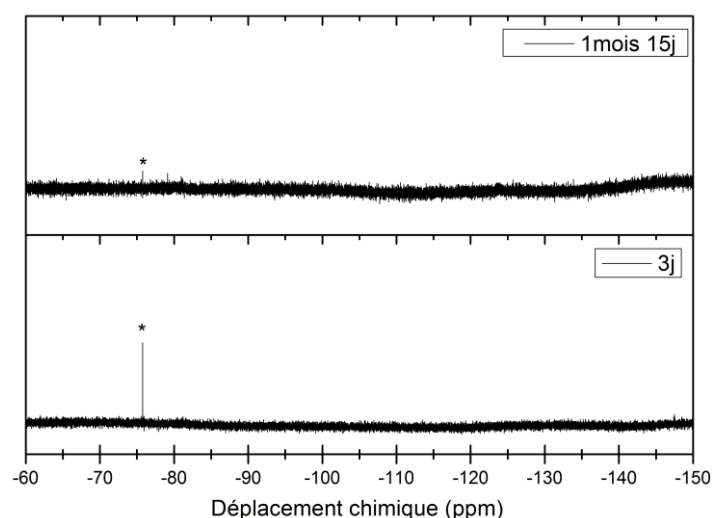


Figure 3. Spectre RMN ¹⁹F des solutions de macération de GDCathode vieillesse 10400h dans l'éthylène glycol à différents temps de macération : 3 j et >1 mois.

On note l'absence des pics caractéristiques du PFSA LSC. Seule la présence d'un pic de résonance aux environs de -75ppm apparaît. L'éthylène glycol extrait donc des petites molécules fluorées mais pas le PFSA LSC. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs

de R_a élevées déterminées en **Figure 1**. Ces deux solvants, l'éthylène glycol et le glycérol, ne seront donc pas utilisés.

- **Diméthylsulfoxyde (DMSO)**

La **Figure 4** représente les spectres RMN ^{19}F des solutions issues de la macération de la GDCathode dans le DMSO pour différentes durées.

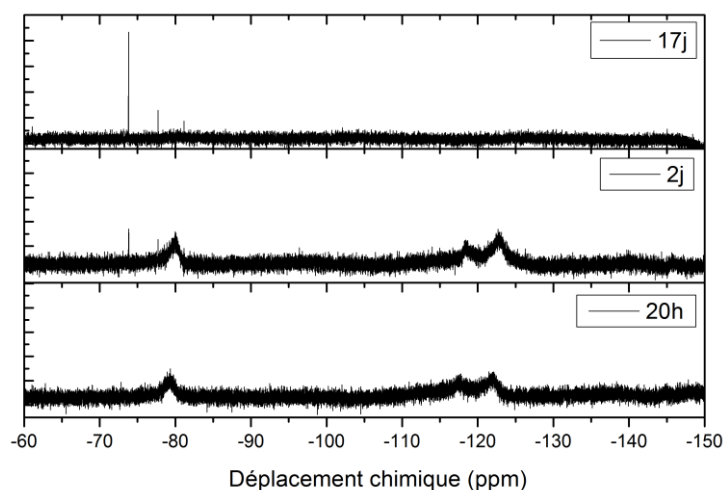


Figure 4. Spectre RMN ^{19}F des solutions de macération de GDCathode vieillie 10400h dans le DMSO à différents temps de macération : 20h, 2 et 7 jours.

La macération de la GDCathode dans le DMSO permet l'extraction du polymère PFSA LSC dès la première vingtaine d'heures dans le solvant. En effet, on identifie l'ensemble des signaux caractéristiques du PFSA LSC, excepté -CF-(b) à -140ppm. Après un temps de macération de 2j, les signaux du PFSA LSC sont légèrement mieux définis. On observe également l'apparition de deux pics fins, caractéristiques de petites molécules à -73.8 et -77.7 ppm. Après 17j de macération, on constate toujours la présence du signal des deux molécules à -73.8 et -77.7 ppm ainsi que l'apparition d'un troisième pic à -81.1 ppm. D'autre part, on observe la disparition complète du signal du PFSA LSC. Le rapport S/N des différents pics de résonance ont été évalués en fonction du temps de macération (**Tableau 1**).

Tableau 1. Rapport S/N des différents pics de résonance des petites molécules et du massif (c,fe) du PFSA LSC pour les différents temps de macération.

	Déplacement chimique	S/N à t = 20h	S/N à t = 2j	S/N à t = 17j
PFSA LSC	~ -79ppm	28	29	0
Petites molécules	-73.8ppm	0	29	45
	-77.7ppm	0	25	35
	-81.1ppm	0	0	36

On note que le S/N₇₉ du PFSA LSC reste constant pour les deux premiers temps de macération et devient nul pour le temps de macération de 17j. En parallèle, le S/N des petites molécules passe d'une valeur nulle à 25-29 pour ensuite augmenter à 35-45. On rappelle que le rapport S/N est proportionnel à la concentration, comme vu en chapitre B. Ainsi, la corrélation entre l'apparition de petites molécules fluorées qui augmente en quantité de 2 à 17j de macération et la disparition du signal du PFSA LSC suggère une dégradation du PFSA LSC par le solvant.

La dégradation du PFSA LSC par le DMSO est gênante dans la mesure où il ne sera pas possible de différencier la dégradation liée au fonctionnement en pile et celle due au solvant. Ainsi, le solvant DMSO ne peut être utilisé pour l'extraction et le suivi du ionomère PFSA LSC extrait des GDE.

- **Méthanol (MeOH), Ethanol (EtOH), Isopropanol (IsPrOH)**

La **Figure 5** représente les spectres RMN ¹⁹F des solutions de macération de GDCathode dans le MeOH **(a)**, l'EtOH **(b)** et l'IsPrOH **(c)** après différents temps de macération. Après une vingtaine d'heures de macération, on remarque la présence des quatre massifs caractéristiques du PFSA LSC (-O-CF₂/-CF₃ (c,f,e) à -81ppm, -CF₂- (a',a'',g) à -115/-125ppm, -CF- (b) à -140ppm et -CF- (d) à -146ppm) pour l'ensemble des trois alcools. Ainsi, ces trois alcools, tout comme le DMSO, permettent d'extraire le PFSA LSC de la couche active. De plus, dans le cas de ces alcools, les quantités extraites de PFSA LSC sont plus importantes. L'extraction au temps de macération de 3 et 16 j met en évidence la présence du PFSA LSC dont la structure chimique n'évolue pas. Ces alcools semblent ne pas dégrader le PFSA LSC.

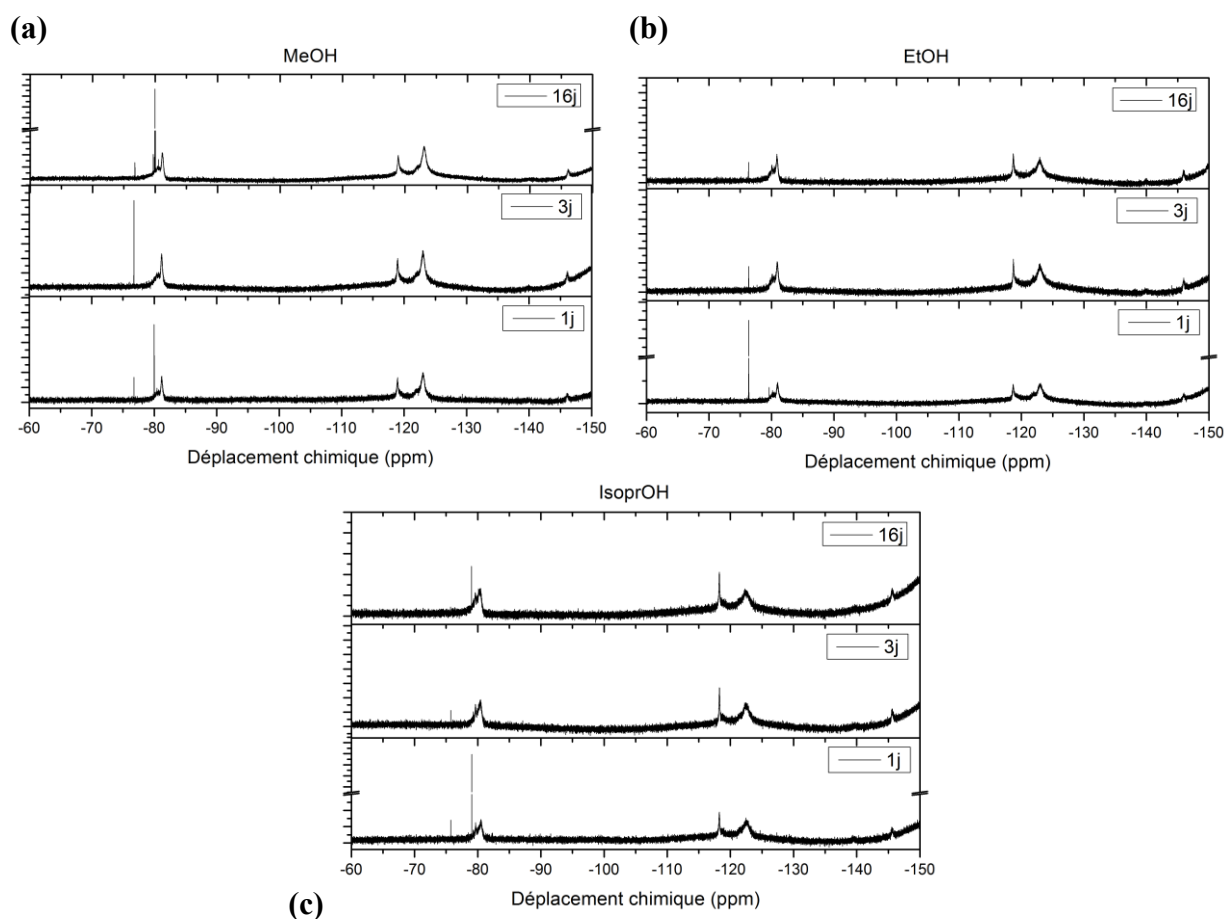


Figure 5. Spectres RMN ^{19}F des solutions de macération de GDCathode vieillie 10400h à différents temps de macération : 1, 3 et 16 jours dans le (a) méthanol, (b) éthanol et (c) isopropanol.

Par ailleurs, on remarque la présence de deux molécules fluorées à -76ppm et -79ppm qui apparaissent dès les premiers temps de macération. L'identification et l'origine de ces pics seront discutées plus tard. Ces signaux sont superposés au massif à -80ppm du PFSA LSC. Cette superposition empêche d'intégrer séparément l'aire du massif -O-CF₂-CF₃ (c,f,e) et de la molécule à -79ppm. Or le massif (c,f,e) du PFSA LSC est utilisé pour la détermination de la concentration et de l'EW (chapitre B). Il est donc préférable d'utiliser un autre solvant où les signaux des petites molécules ne se superposent à ceux du PFSA LSC.

- **Diméthylformamide (DMF) et Diméthylacétamide (DMAc)**

Le DMF et le DMAc ont aussi été testés pour extraire le PFSA LSC de la GDCathode vieillie. Les spectres RMN ^{19}F des solutions de macération dans le DMF (**Figure 6(a)**) et dans

le DMAc (**Figure 6(b)**) montrent l'ensemble des pics de résonance permettant d'identifier la présence du PFSA LSC : -80, -115/-125, -140 et -145 ppm. On relève aussi la présence de deux molécules fluorées aux valeurs de déplacements chimiques, respectivement, de -74 et -78 ppm.

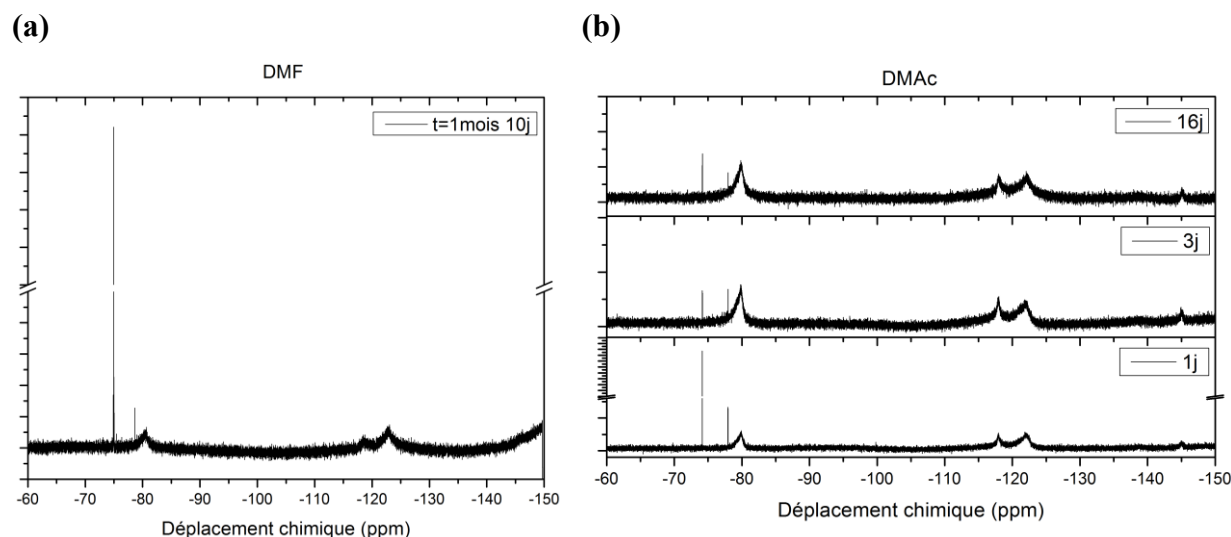


Figure 6. Spectres RMN ^{19}F des solutions de macération de GDCathode vieillie 10400h après une macération de (a) 1 mois 10j dans le diméthylformamide et de (b) 1, 3 et 16 jours dans le diméthylacétamide.

Après un temps de macération de 16 j dans le DMAc et supérieur à 1 mois pour le DMF, le polymère PFSA LSC est toujours présent (**Figure 6**). Les trois temps de macération des solutions dans le DMAc ne montrent pas d'évolution drastique de la structure chimique du PFSA LSC.

Les pics de résonance des molécules fluorées ne se superposent pas, ou peu, au massif (c,f,e) du PFSA LSC. Le pic à -78ppm se trouvant au pied du massif (c,f,e), il sera possible d'intégrer les aires des massifs indépendamment les unes des autres.

Le DMF et DMAc sont tous les deux des solvants pertinents pour l'extraction du PFSA LSC. Il a été choisi d'utiliser le DMAc qui est légèrement moins toxique [4].

1.4. Comportement du PFSA LSC en RMN ^{19}F dans le DMAc

Afin de vérifier la neutralité du DMAc sur le PFSA LSC extrait au cours de la macération, une étude préliminaire de macération a été menée. Deux solutions ont été réalisées à partir d'une solution commerciale de PFA LSC ($\text{IEC}=1.0\text{meq.g}^{-1}$) de 5%wt dans

l'eau. L'une est issue de la dilution de la solution mère dans le solvant DMAc et l'autre correspond de la dissolution de la poudre dans le DMAc, poudre résultant de la lyophilisation de la solution mère. La mise en solution du PFSA LSC lyophilisé a été réalisée sous agitation d'environ 2h, en bain marie à 80°C, afin d'obtenir une bonne dispersion du polymère. Cette solution permet d'éviter la présence d'eau.

La **Figure 7** représente la valeur d'IEC du PFSA LSC en fonction du temps de macération dans le DMAc pour les deux types de solutions.

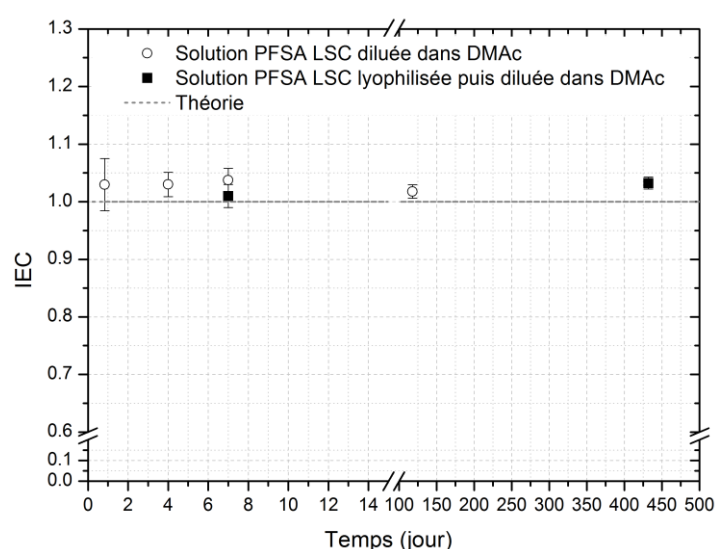


Figure 7. Valeurs d'IEC, déterminées par RMN ^{19}F , en fonction du temps de macération d'une solution aqueuse PFSA LSC et d'une poudre de PFSA LSC, obtenue par lyophilisation, diluées dans le DMAc. Comparaison des valeurs expérimentales à la valeur théorique.

On constate que l'IEC ne varie pas en fonction du temps, même après plusieurs mois. Cela met en évidence l'absence de dégradation chimique du co-monomère au cours du temps de macération. Cette observation est par ailleurs confirmée par les spectres bruts des solutions où seuls les pics du PFSA LSC sont observés et où ceux-ci n'évoluent pas. Ainsi, il peut être conclu que le DMAc ne dégrade pas le PFSA LSC.

Pour compléter cette étude de dégradation entre solvant et soluté, une analyse RMN du carbone a été réalisée sur le solvant DMAc seul et sur une solution de macération d'une GDCathode après $t=1$ mois (**Figure 8**).

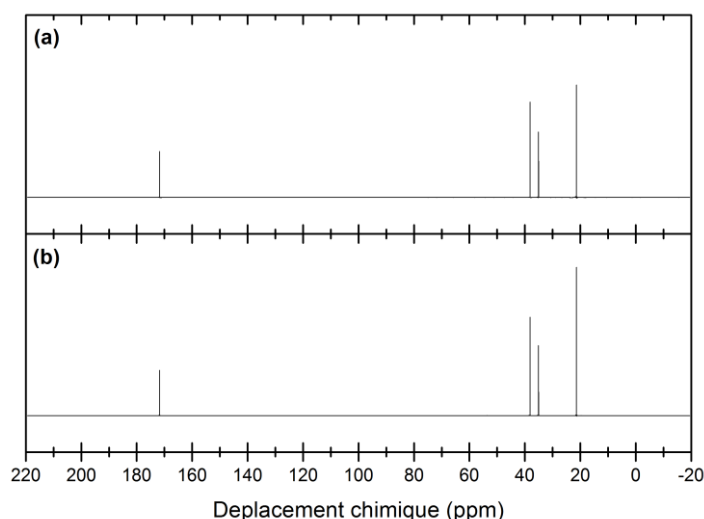


Figure 8. Spectre RMN ^{13}C (a) d'une solution de macération d'une GDCathode neuve et (b) du solvant DMac.

La **Figure 8(b)** présente le spectre du solvant DMac caractérisé par quatre pics de résonance [5]: $-\underline{\text{CH}}_3$ (21.40ppm), $-\underline{\text{CO}}-$ (171.74ppm), $\text{N}\underline{\text{CH}}_3$ (35.07ppm) et $\text{N}\underline{\text{CH}}_3$ (38.13ppm).

Le spectre RMN ^{13}C de la solution de macération de la GDCathode (**Figure 8(a)**) met en évidence des pics de résonance identiques, de même intensité et même aire, que ceux du solvant seul (**Figure 8(b)**). Cela signifie que le solvant n'est pas dégradé, tout comme le PFSA LSC, lors de la macération. Aucun pic de résonance supplémentaire, pouvant correspondre à une impureté fluorocarbonée (~60-80ppm), n'apparaît.

Il a été vu lors de l'étude du comportement du PFSA LSC en RMN ^{19}F à l'état liquide (chapitre B) que l'évaluation de la concentration à température ambiante est sous-estimée pour le PFSA LSC en solution aqueuse. Cette sous-estimation a été justifiée par la présence d'agrégats de grandes tailles qui s'avèrent silencieux en RMN (« silent aggregates »). Il a été mis en évidence qu'une mesure à 80°C permet une bonne évaluation de la concentration. Dans le cas du DMac, le PFSA LSC étant dans un environnement de « bon solvant », la formation d'agrégats silencieux en RMN ne devrait pas apparaître. Pour confirmer cela avec certitude une quantification RMN ^{19}F à température ambiante a été réalisée sur les solutions de PFSA LSC. La **Figure 9** représente la comparaison des concentrations théoriques et concentrations expérimentales, évaluées par RMN ^{19}F quantitative à température ambiante via la référence externe TFT, pour les solutions de PFSA LSC diluées dans le DMac. Le

diagramme met en évidence une parfaite adéquation entre la concentration évaluée par quantification RMN ^{19}F et la concentration théorique. La quantification des solutions de macération dans le DMAc peut donc être réalisée à température ambiante par RMN ^{19}F sans crainte de sous-estimation.

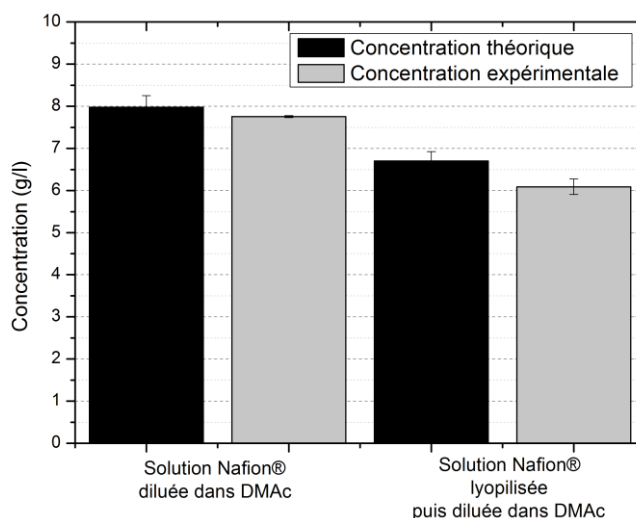


Figure 9. Concentrations théoriques et expérimentales, par quantification RMN ^{19}F , d'une solution aqueuse PFSA LSC et une poudre PFSA LSC, obtenue par lyophilisation, diluées dans le DMAc.

2. Suivi du liant ionomère après vieillissement

2.1. Identification

Après cette étude préliminaire, nous avons réalisé les essais de macération sur les GDE d'AME neuf et vieilli. Les macérations de GDE ont été menées sur les zones d'entrée et sortie des gaz (A1, A4 - **Figure 10**) ainsi que deux zones correspondant à des virages de canaux de plaques bipolaires (C1, C4 - **Figure 10**).

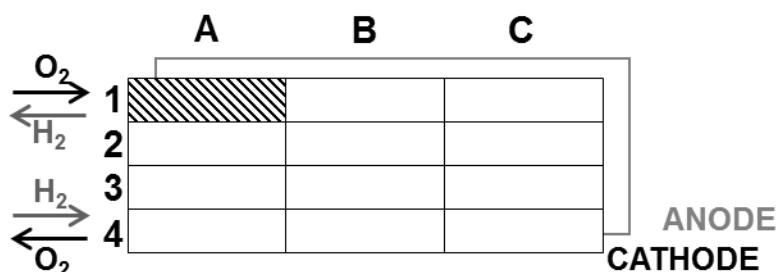


Figure 10. Schéma du plan de découpe des zones d'AME.

Ces zones d'entrée et de sortie des gaz ont été choisies car ce sont des zones de forte dégradation [6-9] comme montré au chapitre A, les deux autres zones étant des zones de dégradation moins sévères. La reproductibilité des essais a été vérifiée en réalisant deux essais de macération sur deux AME différents. Il est important de noter que les solutions de macération ont été mesurées par RMN ^{19}F à température ambiante avec un temps d'acquisition d'environ 6h (ns=12 000). Les analyses ont été menées sur un prélèvement après 9 j et après un temps de macération d'environ 1 mois.

Un exemple de spectre RMN ^{19}F des solutions de GDE ayant macérée pendant 1 mois est représenté en **Figure 11**. Les spectres correspondant aux GDCathode et GDAnode pour l'AME neuf sont tracés respectivement en **Figure 11(a)** et **(c)** tandis qu'en **Figure 11(b)** et **(d)** sont représentés les spectres des GDCathode et GDAnode de l'AME vieilli.

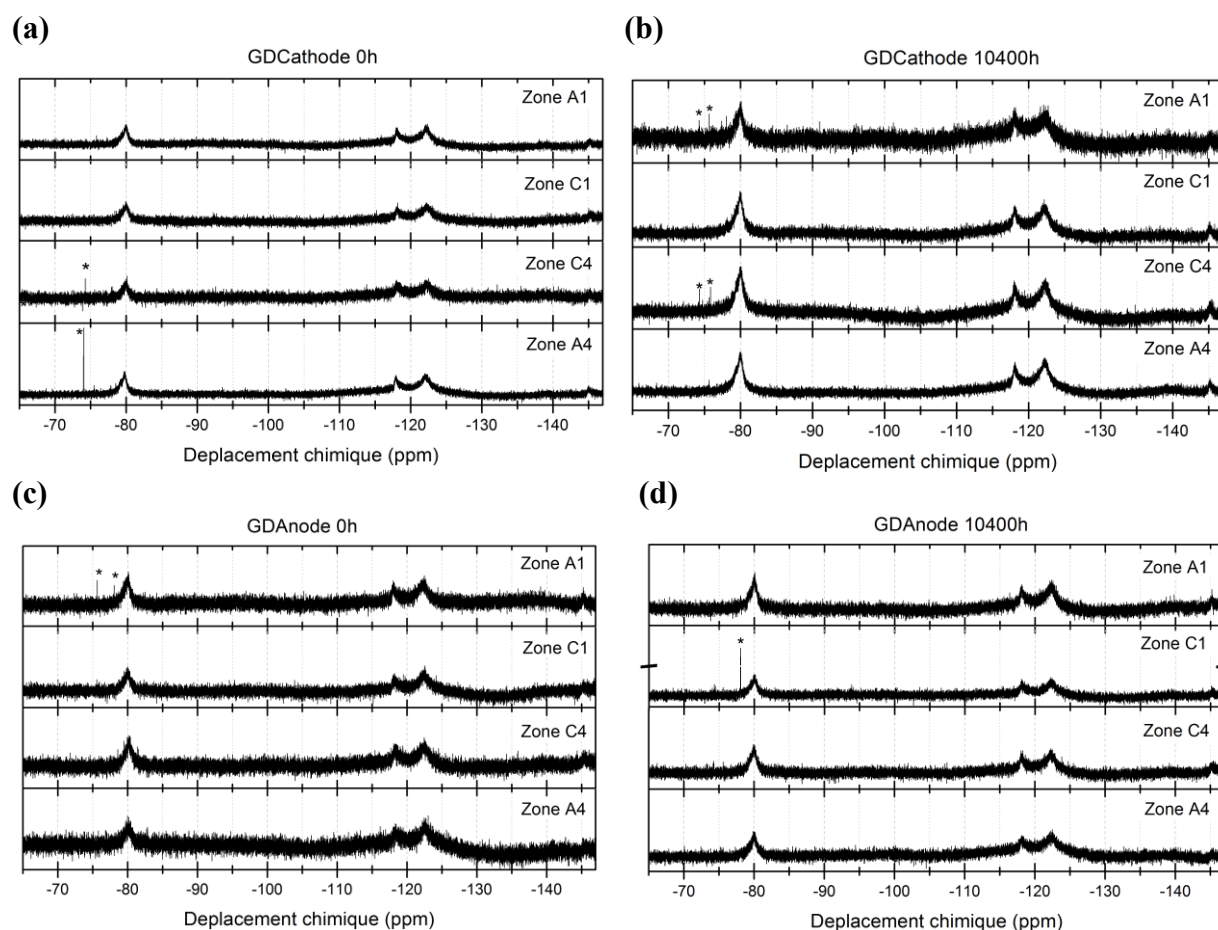


Figure 11. Spectres RMN ^{19}F de solutions de macération de GDE dans le DMAc à l'état neuf et vieilli pour un temps de macération d'1 mois.

Dans un premier temps, on note le succès de la méthode d'extraction car tous les spectres (GDE neuves et vieilles) mettent en avant la présence de 4 pics de résonance caractéristiques du PFSA LSC. En effet, les spectres RMN ^{19}F (**Figure 11**) mettent en évidence la présence des groupements $-\text{O}-\text{CF}_2 / -\text{CF}_3$ à -80ppm, $-\text{CF}_2-\text{S} / -\text{CF}_2-$ à -118 et -122ppm et le groupement $-\text{CF}-$ (d) de la chaîne latérale à -145ppm. Le pic caractéristique de la résonance du groupement $-\text{CF}-$ (b) de la chaîne principale est difficile à identifier parmi le bruit. Néanmoins ces 4 pics de résonance, dont le groupement $-\text{CF}-$ (d) de la chaîne latérale, permettent d'affirmer avec certitude que le polymère extrait est un PFSA de type LSC (Nafion®) conformément au résultat du chapitre A. Quelles que soient l'électrode et la zone étudiées, y compris sur des surfaces plus faibles ($S=7.8\text{cm}^2$) que lors de l'étude préliminaire ($S=47.05\text{cm}^2$), l'extraction du PFSA LSC de la couche active a réussi.

Les spectres de RMN ^{19}F montrent également la présence de pics de résonance fins, caractéristiques de petites molécules. Leur présence qui n'est pas toujours très nette a été soulignée par une étoile sur les différents spectres RMN ^{19}F (**Figure 11**). Ces petites molécules de dégradation sont présentes à la fois dans les GDE neuves et vieilles. Elles ne sont pas caractéristiques d'une électrode ou d'une zone particulière. Ces molécules ont été identifiées comme étant un acide trifluoroacétique (TFA) à environ -75/-76ppm [10-12] et un acide triflique (TFI) à environ -77/-78ppm [10, 12]. L'acide TFA a été détecté comme étant un produit de dégradation du PFSA LSC [13-15] et est présenté comme un sous-produit de dégradation du PFSA LSC, par mécanisme « unzipping » de la chaîne principale [14-16]. L'acide TFI, quant à lui, possède une chimie identique au bout de chaîne de la chaîne pendante du PFSA LSC. Or, plusieurs études ont avancé des mécanismes de dégradation par lesquels une attaque radicalaire dégrade la chaîne latérale [17, 18]. Il est donc envisageable que l'acide TFI soit également un produit de dégradation du PFSA LSC ou un sous-produit de dégradation. Néanmoins, il est à noter que ces produits peuvent aussi provenir de la mise en forme de l'AME et/ou de la synthèse du PFSA LSC puisqu'ils préexistent à l'état neuf (**Figure 11(a) et (c)**).

Une quantification RMN ^{19}F , en suivant le protocole établi en chapitre B, a été menée sur les solutions afin de déterminer la concentration du PFSA LSC et des molécules extraites.

L'évolution de ces concentrations en fonction des électrodes et du vieillissement sera développée dans les paragraphes suivants.

En parallèle, nous avons réalisé des essais de macération sur les membranes des AME neufs et vieillis. Les spectres RMN ^{19}F des macérations de membrane (**Figure 12**) montre la présence des pics de résonance du PFSA LSC à la fois pour les membranes neuves et vieilles.

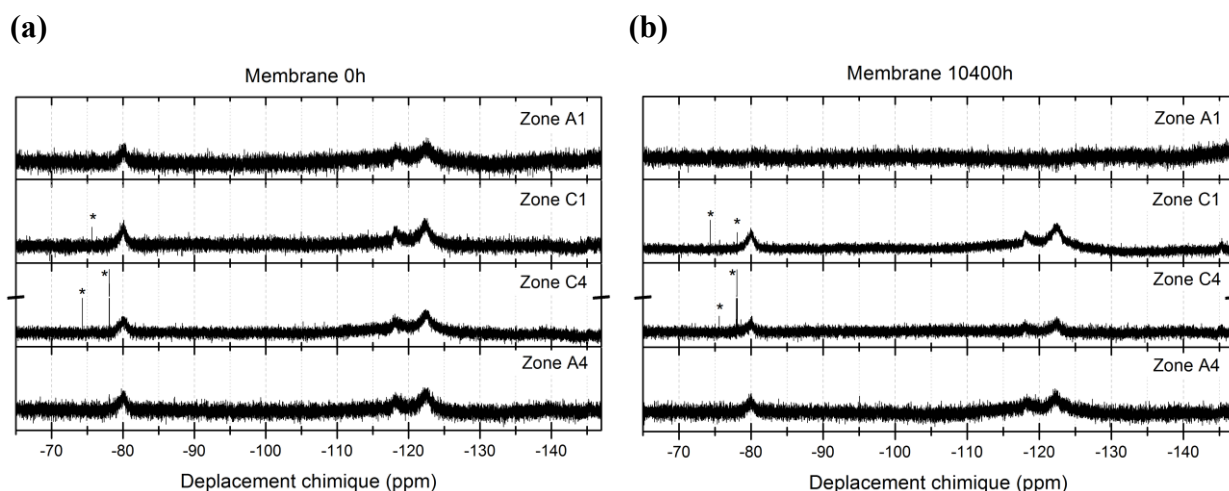


Figure 12. Spectres RMN ^{19}F de solutions de macération de membrane dans le DMAc d'AME neuf et vieilli pour un temps de macération d'1 mois.

Par ailleurs, les pics caractéristiques des acides TFA et TFI sont aussi détectés. La provenance du PFSA LSC, du TFA et du TFI pourrait être remise en cause car la membrane a été formée avec le même polymère que l'ionomère des électrodes.

Ainsi, des tests de macération sur membrane commerciale ont été réalisés dans les mêmes conditions que les GDE. La **Figure 13** représente la comparaison des spectres RMN ^{19}F d'une solution de macération d'une membrane issue d'un AME neuf et d'une membrane commerciale neuve.

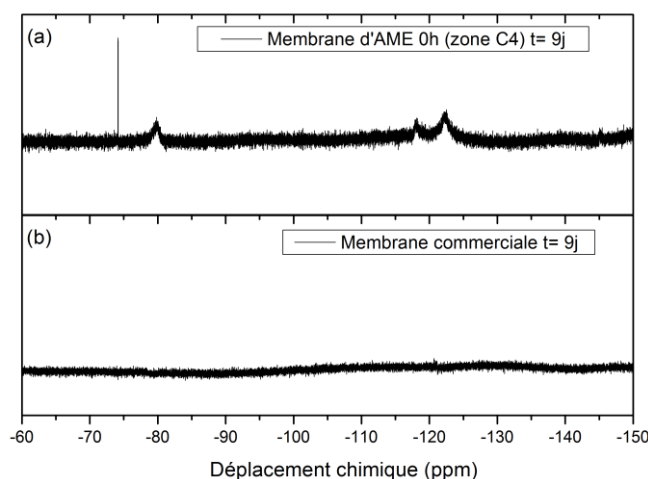


Figure 13. Spectres RMN ^{19}F de solutions de macération dans le DMAc (a) d'une membrane d'AME 0h (zone C4) et (b) d'une membrane commerciale (IEC=1.0), après 9 j de macération.

On note que le spectre RMN ^{19}F correspondant à la macération de la membrane commerciale ne montre aucun pic de résonance. Le DMAc ne dissout et/ou n'extrait pas de PFSA LSC des membranes. Ainsi, les traces de PFSA LSC détectées dans les macérations de membrane issue d'AME proviennent des résidus d'électrode restant sur la membrane après pelage, ce qui veut dire que le polymère correspond au liant dans l'électrode et non pas à la membrane elle-même. De même, l'absence des acides TFA et TFI dans cette zone peut indiquer que ces acides sont relatifs à la couche active. Cela est par ailleurs confirmé par les résultats de macération de la zone A1 de la membrane vieillie (**Figure 12(b)**). En effet, cette zone de la membrane vieillie ne possède aucun résidu d'électrode, lors de la décohésion des GDE, et sa macération ne montre aucune trace de PFSA LSC ou de petites molécules TFA ou TFI (**Figure 12(b)**).

Afin de compléter ce travail d'identification, une analyse ATG a été réalisée sur différentes solutions de macération de GDE neuve et vieillie. Les analyses d'ATG ont été mesurées dans les mêmes conditions que les poudres d'électrode, c'est à dire sous hélium jusqu'à 700°C puis sous air. Un exemple de perte de masse et sa dérivée d'une solution de macération d'une GDCathode neuve en zone A4 (t=1 mois) est présenté en **Figure 14**.

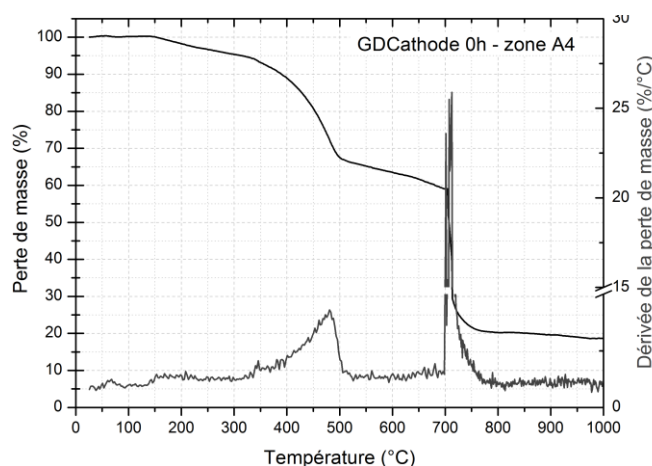


Figure 14. Perte de masse, et sa dérivée, d'une solution de macération de GDCathode neuve (zone A4) après 1 mois de macération.

On remarque la présence de trois pertes de masse qui se produisent dans les gammes de température relatives à la décomposition du DMAc, 30-210°C, du PFSA, 210-490°C, et du carbone, 700-1000°C (chapitre A). Aucune trace de PTFE n'est décelée. Il est difficile de conclure sur la présence de Pt par l'étude du résidu étant donné la grande incertitude sur la valeur du résidu.

La corrélation entre les observations réalisées sur les solutions de macération à la fois par RMN ^{19}F et ATG permettent de conclure que la macération extrait l'ionomère et le noir de carbone de la couche active sans trace de PTFE. De plus, la présence de deux produits de dégradation (TFA et TFI) ont été mise en avant. Ces acides ainsi que le PFSA LSC sont extraits à la fois des GDE neuves et vieilles. L'évolution après vieillissement de la quantification des molécules extraites et de l'IEC du PFSA LSC sera détaillée dans les paragraphes suivants.

2.2. Quantification et évolution des solutions de macération

2.2.1. Macération des membranes

Les concentrations de PFSA LSC extraits sur les échantillons de membrane d'AME neuf et vieilli après 9 j et 1 mois de macération sont représentées en **Figure 15**. L'ensemble des concentrations présentées par la suite seront exprimées en mole de comonomère par unités de surface (membrane ou GDE).

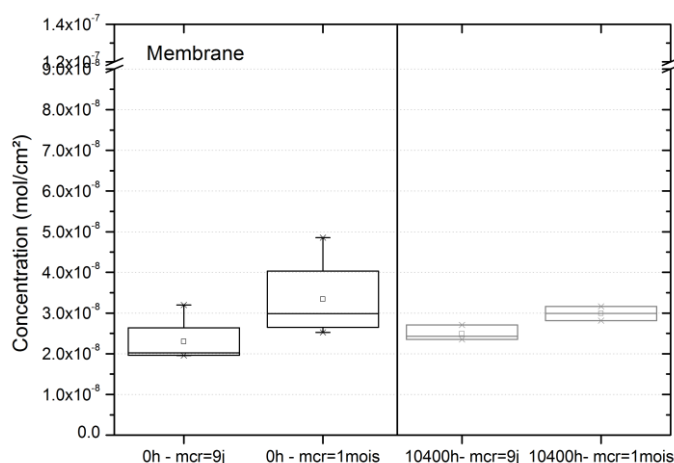


Figure 15. Concentration extraite des macérations, à $t_{mcr}=9$ j et 1 mois, de membrane (zones A1, A4, C1, C4) d'AME neuf et vieilli.

On constate que l'augmentation du temps de macération augmente légèrement la concentration extraite du PFSA LSC pour la membrane neuve et vieillie. Pour le temps de macération le plus long ($t_{mcr}=1$ mois), la concentration extraite des membranes neuves est plus hétérogène et un peu plus importante que celle des membranes vieilles (10400h). En effet, $3.3 \pm 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ de PFSA LSC ont été extraits de la membrane neuve contre $3.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour la membrane vieillie. Par conséquent, si le PFSA LSC extrait est relatif à l'électrode, comme proposé précédemment, cela signifie que les résidus d'électrode sont plus importants pour la membrane neuve que pour la membrane vieillie. Cela est en accord par les observations optiques des membranes (chapitre A) qui montrent un taux de résidu d'électrode plus important sur la membrane neuve.

Le spectres RMN ^{19}F du PFSA LSC permettent de déterminer une valeur d'IEC du polymère grâce au rapport d'intégrales des massifs $-\text{CF}_2-\text{S} / -\text{CF}_2-$ (a', a'', g) à -120 ppm et $-\text{O}-\text{CF}_2 / -\text{CF}_3$ (c, f, e) à -80 ppm. La **Figure 16** illustre les valeurs d'IEC du ionomère PFSA LSC restant sur les membranes neuve et vieillie extrait par macération après 9 j et 1 mois.

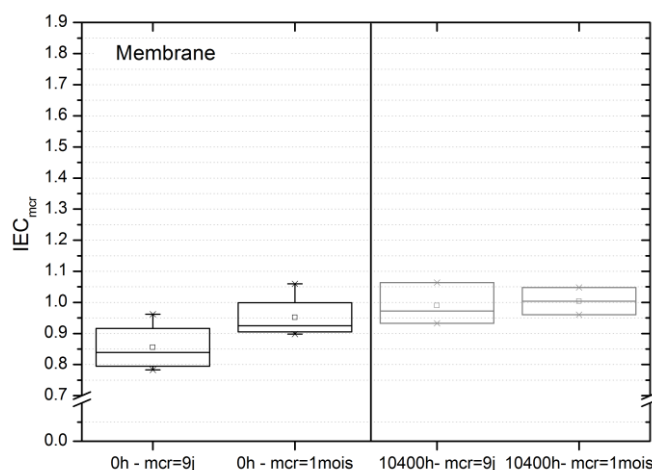


Figure 16. Valeurs d'IEC du PFSA LSC extrait par macération de membrane d'AME neuf et vieilli.

Les valeurs d'IEC évaluées pour les temps de macération de 9 j et 1 mois pour les membranes neuve et vieilli tendent à augmenter. Mais cette différence d'IEC est de l'ordre de l'incertitude (± 0.15) en raison du traitement des spectres RMN en particulier de la correction de ligne de base. L'IEC est, à l'incertitude près (± 0.15), identique pour les échantillons neufs et vieillis. Le vieillissement de 10400h ne semble pas avoir d'effet sur l'ionomère à l'interface membrane/électrode. L'ionomère restant sur la membrane lors de la décohésion mécanique des GDE, c'est-à-dire à l'interface membrane/électrode, a donc une valeur moyenne d'IEC de 1.00 ± 0.15 à l'état neuf et n'évolue pas après vieillissement.

2.2.2. Macération des GDE

La macération des GDE neuve et vieilli ont permis d'extraire l'ionomère de la couche active. Les concentrations ont été répertoriées dans la **Figure 17** pour les deux temps de macération.

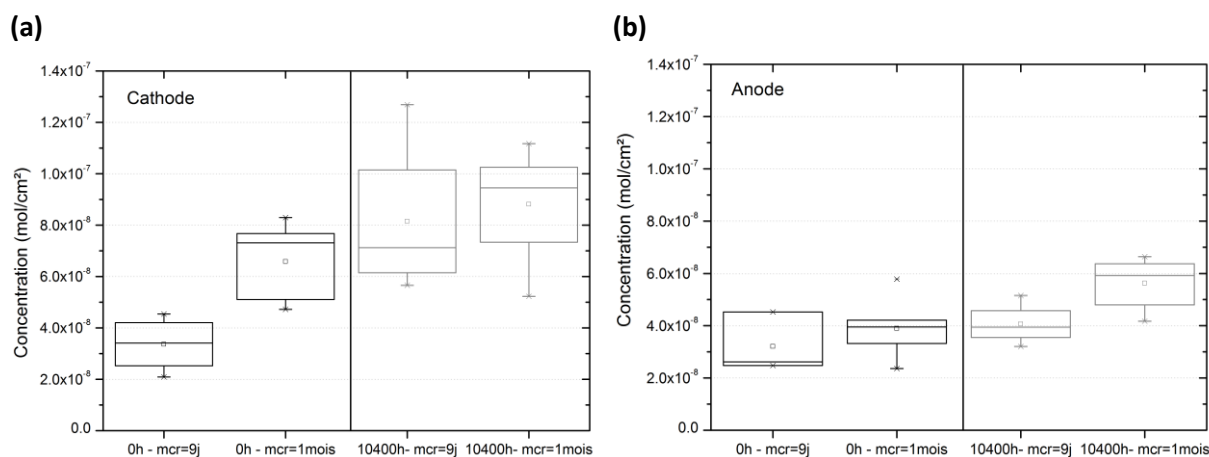


Figure 17. Concentration du ionomère PFSA LSC extrait des (a) GDCathode et (b) GDAnode neuves et vieilles pour des temps de macération de 9 j et 1 mois.

On note une influence du temps de macération quels que soient l'électrode et le temps de vieillissement. En effet, on remarque que la concentration extraite augmente entre le temps de macération 9 j et 1 mois (**Figure 17**). Pour un même temps de macération, la concentration extraite en cathode est plus importante qu'en anode pour les GDE neuve et vieillie. Cela est expliqué par la plus grande quantité de ionomère présent dans la cathode comparativement à celle dans l'anode (chapitre A). Il faut donc tenir compte de la quantité de ionomère initialement présent dans les GDE.

La **Figure 18** représente la quantité de ionomère extraite par rapport à la quantité présente dans la GDAnode et GDCathode neuve et vieillie pour les deux temps de macération.

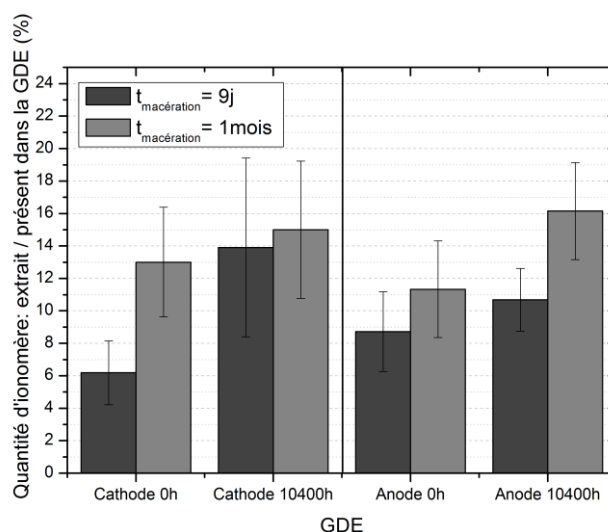


Figure 18. Quantité de ionomère extrait de la GDE, cathode et anode, par rapport à la quantité de ionomère présent dans la GDE (mesurée par ATG). Comparaison entre GDE neuve et vieillie.

Dans un premier temps, le graphique montre que, pour le temps de macération de 1 mois, les quantités extraites à la cathode et l'anode sont proches pour un même vieillissement, soit de l'ordre de 11-16%. De plus, dès le premier temps de macération ($t=9$ j) on note que la quantité extraite dans les GDE neuves ($7\pm 2\%$) est plus faible que celle extraite des GDE vieilles ($12\pm 4\%$). Après 1 mois de macération, environ $12\pm 3\%$ de ionomère sont extraits des GDE neuves contre $16\pm 3\%$ pour les GDE vieilles. La morphologie des électrodes après vieillissement semble évoluer permettant une meilleure extraction du ionomère.

Dans le cas de la GDCathode vieillie, on observe une forte hétérogénéité des concentrations extraites de PFSA LSC aux deux temps de macération (**Figure 17**), ce qui est due à des comportements différents selon les zones. Ainsi, le comportement de chaque zone a été détaillé pour la GDCathode vieillie afin de mettre en avant le comportement spécifique de certaines zones. La **Figure 19** représente les concentrations extraites pour la GDCathode vieillie de chacune des zones comparées à la concentration moyenne extraite de la GDCathode neuve, pour les temps de macération 9 j et 1 mois.

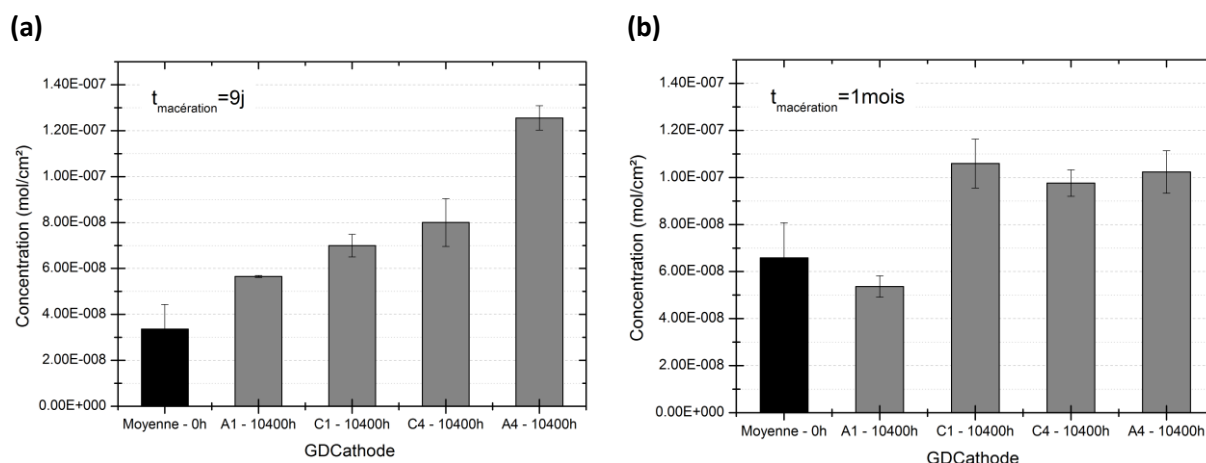


Figure 19. Concentration du liant ionomère PFSA LSC extraite sur les différentes zones de la GDCathode pour des temps de macération de (a) 9 j et (b) 1 mois, pour des AME neufs (noir) et vieillis (gris).

On remarque que les concentrations de PFSA LSC extrait des zones A1 et A4 sont quasiment constantes entre le temps de macération de 9 j et 1 mois. En d'autres termes, la quantité de liant ionomère optimale pouvant être extraite se passe dès 9 j de macération. De plus, ces deux zones correspondent à des extrema de concentration. En effet, la plus haute concentration extraite se fait en zone A4 alors que la plus faible extraction se passe en zone A1. Les zones C, quant à elles, possèdent une valeur de concentrations quasiment égales quel que soit le temps de macération. Par ailleurs, leurs valeurs de concentration augmentent avec le temps de macération.

Une telle différence de comportement selon les zones n'a pu être mise en évidence dans le cas de la GDAnode. Cette hétérogénéité vue en GDCathode met peut être en avant une différence de morphologie relative à une dégradation et/ou une évolution de l'électrode après vieillissement.

La **Figure 20** représente les valeurs d'IEC pour les différentes solutions de macération des GDCathode et GDAnode.

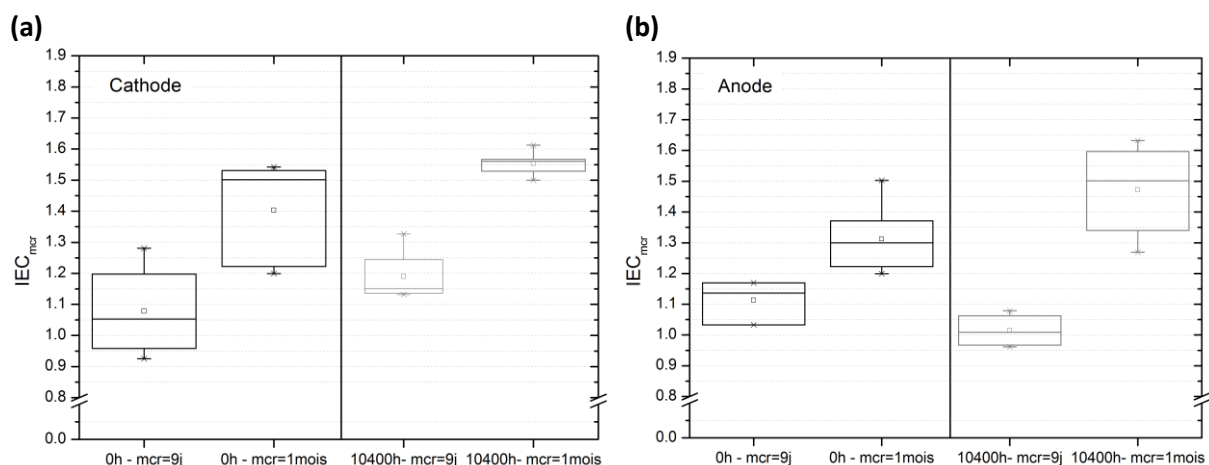


Figure 20. IEC du ionomère PFSA LSC extrait sur (a) GDCathode et (b) GDAnode pour des temps de macération de 9 j et 1 mois pour des AME neufs et vieillis.

On note une forte dispersion des IEC à l'état neuf ce qui signifie qu'une forte hétérogénéité d'IEC existe selon les zones de la GDCathode et GDAnode. Les valeurs d'IEC détectées pour la GDAnode et GDCathode sont relativement proches, voir similaires, selon les temps de macération. Le temps de macération met en évidence une augmentation de l'IEC pour les différentes électrodes et les différents temps de vieillissement. La corrélation de l'influence du temps de macération sur la concentration et l'IEC permet de conclure qu'on extrait une plus grande quantité de ionomère avec des IEC plus importantes lorsque le temps de macération augmente. En tenant compte des valeurs d'IEC du PFSA LSC restant sur la membrane ainsi que des IEC des GDE aux différents temps de macération, il semblerait y avoir un gradient d'IEC dans les électrodes. Ce gradient d'IEC existe à l'état neuf et vieilli. L'origine de ce gradient n'est pas établie mais des hypothèses peuvent être envisagées. La méthode de dépôt de l'électrode sur la GDL et/ou la mise en forme de l'AME par pressage à chaud peuvent être deux sources possibles de formation d'un gradient d'IEC. Néanmoins, notons que cette observation ne concerne que 12% (GDE neuve) et 16% (GDE vieilli) du ionomère de la couche active accessible par cette technique. L'augmentation d'IEC ne peut être relative à un gain de chaîne latérale puisque cela est chimiquement impossible. Cette hétérogénéité d'IEC est peut être existante dans la solution utilisée pour l'encre et est révélée lors la mise en forme de l'électrode.

2.3. Petites molécules fluorées

Lors de l'extraction par macération des GDE et membranes, deux molécules fluorées ont été mis en évidence. Ces molécules ont été identifiées comme étant l'acide triflique TFI (-78ppm) et l'acide trifluoroacétique TFA (-74ppm). Tout comme l'ionomère PFSA LSC ces acides ont été quantifiés par RMN ^{19}F avec étalon externe. La **Figure 21** représente la concentration du TFI et TFA dans les AME neufs et vieillis pour les différents composants (GDCathode, GDAnode et membrane).

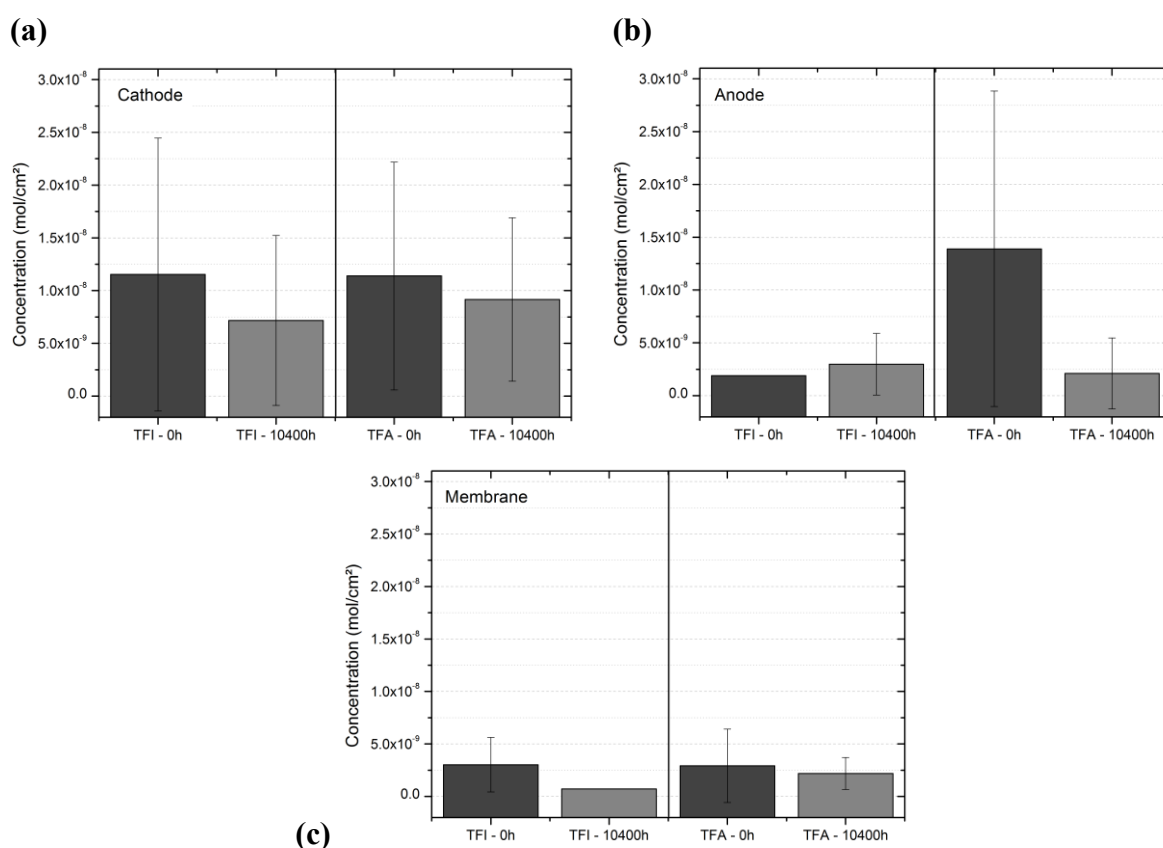


Figure 21. Concentration d'acide triflique (TFI) et trifluoroacétique (TFA) extraits par macération à 9 j et 1 mois pour (a) la cathode, (b) l'anode et (c) la membrane. Comparaison entre extraction sur GDE et membrane d'AME neuf (en gris/noir) et vieilli (en gris).

Dans un premier temps, on note une très forte dispersion des valeurs qui mettent en avant l'hétérogénéité des résultats obtenus pour les 8 essais (4 zones et 2 AME) et les deux temps de macération.

Ensuite, on remarque que les valeurs moyennes des concentrations de TFA et TFI dans la GDCathode, GDAnode et membrane sont constantes avant et après vieillissement. On note aussi une forte hétérogénéité des valeurs de concentration. On constate que les concentrations de TFA et TFI extraites de la GDCathode (**Figure 21(a)**) sont plus élevées que celles de la GDAnode et la membrane. Mais il ne faut pas oublier que la quantité de PFSA LSC en GDCathode est 1.6 ± 0.5 plus importante qu'en GDAnode. Néanmoins les concentrations extraites de la GDCathode sont quatre fois plus importante qu'en GDAnode, ce qui veut donc dire que la proportion extraite en cathode est plus élevée qu'en anode. On extrait en moyenne, toutes molécules et temps confondu, $1.0 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻² de petites molécules pour la GDCathode contre $0.25 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻² pour la GDAnode.

Dans le cas de la membrane, la concentration de TFA et TFI ne peut être attribuée à l'une des électrodes en particulier car l'extraction correspondant à une face ou une autre de la membrane est indiscernable. La concentration de petites molécules, TFI et TFA confondus, est d'environ $0.25 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻² pour la membrane neuve et vieillie. Elle est proche de celle extraite de l'anode et beaucoup plus faible que celle de la cathode. La concentration de petites molécules étant plus élevée en GDCathode et égale pour la GDAnode et membrane peut amener à penser que ces produits se trouvent/créent dans la membrane et migrent avec l'eau dans les électrodes où elles sont piégées. Toutefois, l'absence d'acide TFA et TFI en zone A1 de la membrane qui ne contient pas de résidu d'électrode peut signifier que ces deux acides sont relatifs au ionomère de la couche active.

La quantité de molécules hydrosolubles extraites est quasiment identique avant et après vieillissement pour les deux électrodes et la membrane. Il serait attendu que ces produits hydrosolubles présents à l'état initial soient drainés par l'eau (formée lors du fonctionnement) vers l'extérieur de la pile, ce qui induirait une diminution de leurs concentrations. Cela signifie que ces produits préexistent à l'état neuf et sont également créés en cours de fonctionnement.

Il est important de remarquer que ces produits hydrosolubles n'ont pas été mis en évidence par extraction Soxhlet (chapitre C). Il aurait été attendu d'observer la présence de ces petites molécules lors de l'extraction aqueuse par Soxhlet. En effet, les valeurs de concentration de TFA et TFI extraits ($\sim 10^{-8}$ mol.cm⁻²) sont plus importantes que la quantité de

produit de dégradation extrait par Soxhlet ($\sim 10^{-9}$ mol.cm⁻²). Ces molécules sont certainement perdues lors de l'étape de la concentration de la solution par d'évaporation du solvant au rotavapor.

3. Macération vs DRX et extraction Soxhlet : discussion

La **Figure 22** résume les valeurs d'IEC obtenues pour les différentes macérations de GDE auxquelles ont été ajoutées celles des macérations de membrane d'1 mois. La **Figure 22(a)** correspond à la GDCathode dans laquelle les valeurs d'IEC de la macération de membrane 1 mois ont été représentées en gris. Dans le même esprit, les valeurs d'IEC de la GDAnode sont illustrées en **Figure 22(b)**.

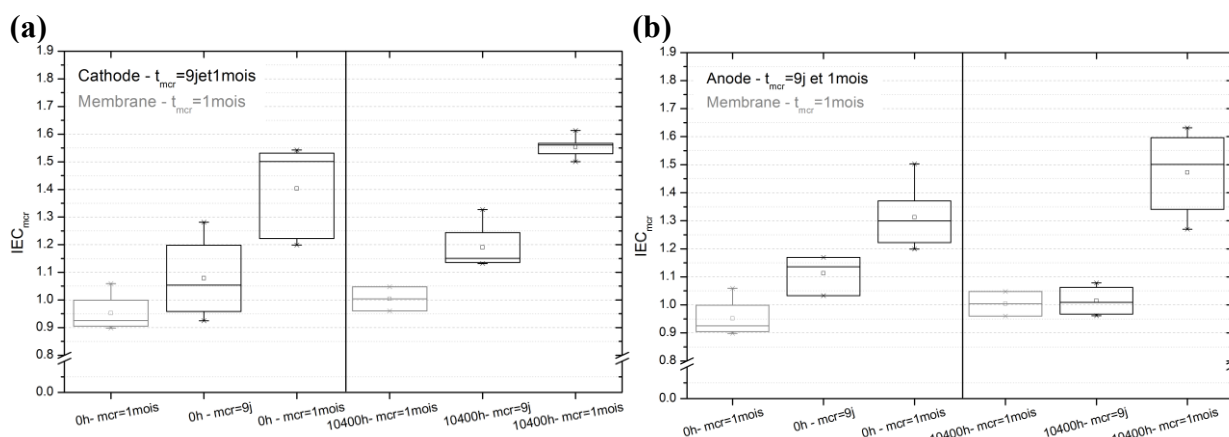


Figure 22. Comparaison des valeurs d'IEC membrane après 1 mois de macération à celles de la (a) GDCathode et (b) GDAnode après 9 j et 1 mois de macération pour les AME neufs et vieillies.

On constate que les IEC des macérations de membrane sont très proches, voir identiques, aux macérations après 9 j notamment pour la GDCathode neuve et GDAnode vieillie. Sachant que le PFSA LSC extrait des membranes correspond au résidu d'électrode restant sur la membrane et que les macérations de 9 j des GDE correspondent en grand partie à l'interface d'électrode proche de la membrane, il n'est donc pas aberrant que leurs valeurs d'IEC soit très proches.

Cette représentation (**Figure 22**) illustre clairement l'aspect de gradient d'IEC en allant des résidus d'électrode restant sur la membrane vers le cœur de l'électrode. Ce gradient semble mettre en avant une hétérogénéité de structure chimique du PFSA LSC selon l'épaisseur de l'électrode qui s'ajoute à l'hétérogénéité selon les zones, c'est à dire selon le

plan. Ces hétérogénéités rendent difficile l'observation d'une évolution franche des IEC après vieillissement. On note quand même une tendance à l'augmentation du gradient d'IEC après vieillissement pour les deux types de GDE ainsi qu'une augmentation d'IEC après vieillissement pour les temps de macération d'1 mois en cathode et anode.

Un schéma récapitulatif des tendances observées lors de la macération a été représenté en **Figure 23**. Le schéma met en avant :

- l'influence du temps de macération sur la concentration de PFSA LSC extrait et l'IEC,
- les proportions de PFSA LSC extrait par rapport à la quantité initialement présente dans la GDE,
- l'évolution de l'IEC après vieillissement et,
- le gradient d'IEC présent dans les GDE.

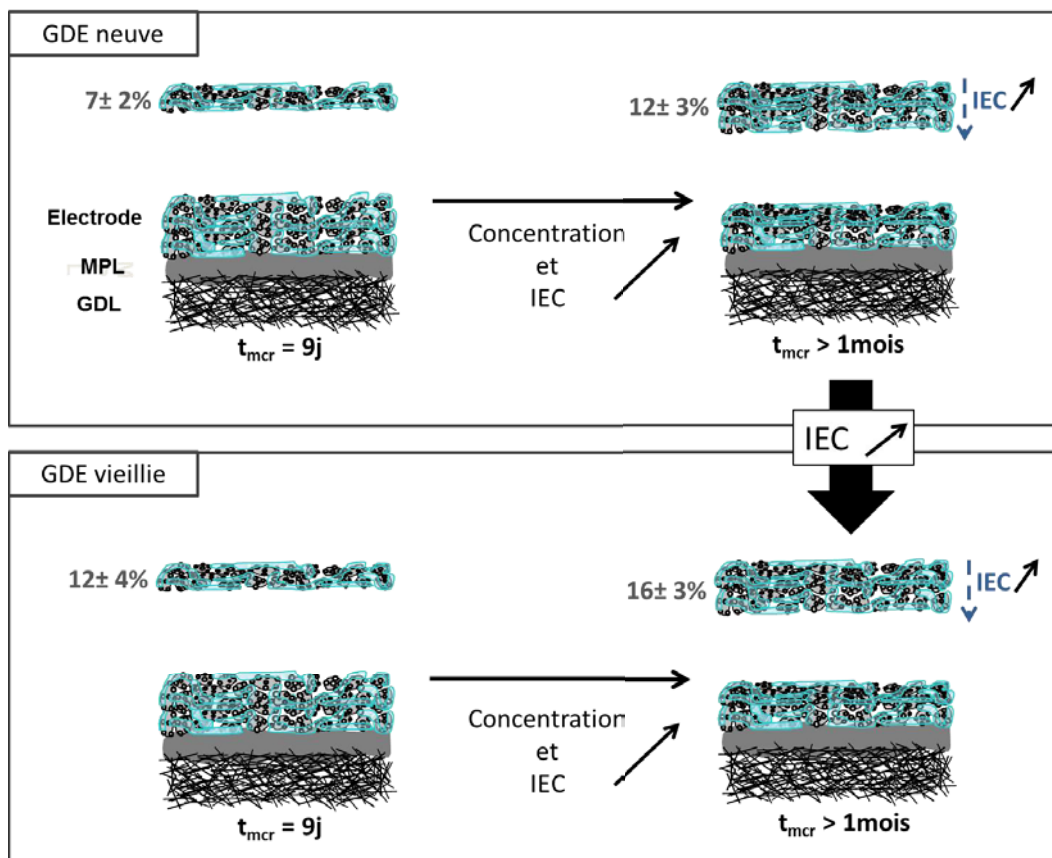


Figure 23. Schématisation de la macération des GDE neuves et vieilles : mise en évidence de l'influence du temps de macération et du vieillissement, rappel des proportions de PFSA LSC extrait et schématisation du gradient d'IEC.

La macération ne concernant qu'une partie du ionomère de l'électrode (<20%) il est donc intéressant de comparer les observations faites à celles mesurées par une méthode plus globale qui est la DRX (présentée dans le chapitre A).

La **Figure 24** représente les valeurs d'IEC déterminées par l'analyse RMN ^{19}F des solutions de macération et la caractérisation DRX des poudres d'électrodes. On retrouve en **Figure 24(a)** les résultats relatifs à la cathode et en **Figure 24(b)** ceux correspondant à l'anode.

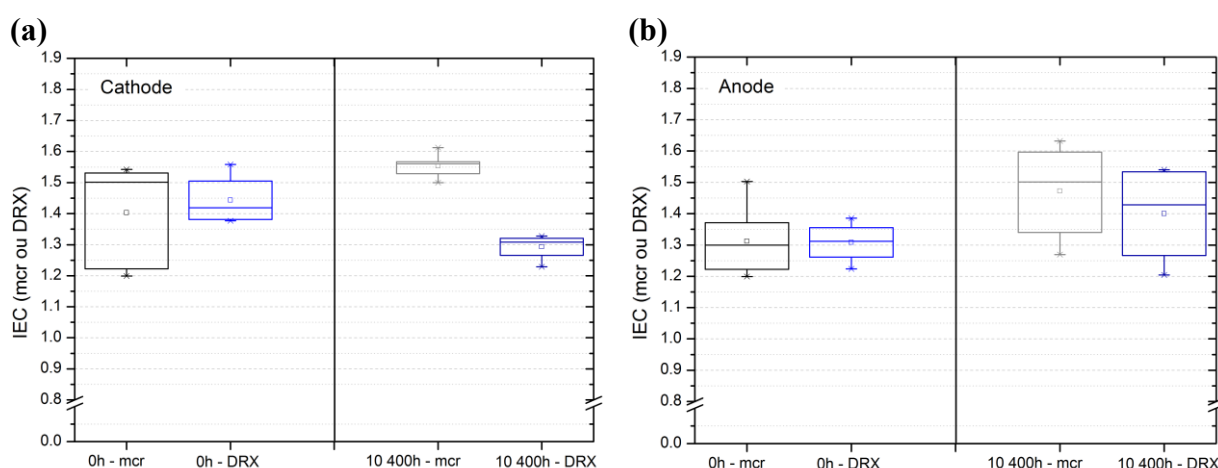


Figure 24. Valeurs d'IEC déterminées par RMN ^{19}F sur solution de macération après $t_{\text{mcr}}=1$ mois (gris) comparée à celles évaluées par DRX sur poudre d'électrode (bleu) pour (a) la cathode et (b) l'anode.

A l'état neuf, pour les deux GDE, les résultats d'IEC obtenus par mesure DRX sur les poudres d'électrodes et par macération sont cohérents malgré les hypothèses concernant l'évaluation de l'IEC via le taux de cristallinité grâce à la courbe étalon des solutions lyophilisées. Dans le cas des électrodes vieilles, on note que les IEC de l'anode évaluées par ces deux techniques sont aussi cohérentes. Ainsi, dans le cas de l'anode en s'appuyant sur deux techniques très différentes qui permettent d'étudier un aspect local (macération) et global (DRX), on peut affirmer que la valeur d'IEC tend à augmenter après vieillissement, ce qui est plutôt surprenant. Par contre, dans le cas de la cathode vieillie la valeur d'IEC évaluée par DRX n'est pas en accord avec celles des macérations à 1 mois. Elle semble correspondre à une valeur moyenne des IEC obtenues au deux temps de macération (9 j et 1 mois). Cela vient appuyer l'hypothèse établie en chapitre A selon laquelle la variation du taux de cristallinité ne peut être simplement lié à une variation d'IEC. Certains mécanismes de dégradation, tel que

la dégradation unzipping de la chaîne principale, pourraient engendrer une diminution de cristallinité (en cathode vieillie) sans impacter l'IEC.

Par ailleurs, la comparaison des deux techniques montre un accord sur l'évolution de la dispersion des résultats après vieillissement : une diminution dans le cas de la cathode et une augmentation dans le cas de l'anode.

Le **Tableau 2** répertorie l'ensemble des molécules mises en évidence par les différentes techniques dans ce travail de thèse. L'extraction Soxhlet a été utilisée afin d'extraire les produits de dégradation hydrosolubles tandis que la macération permettait d'extraire le PFSA LSC et autres produits de dégradation. Il est à noter que l'extraction du PFSA LSC de l'électrode avant et après vieillissement est une grande première ouvrant ainsi la possibilité d'aller sonder l'ionomère des couches actives après vieillissement. L'extraction Soxhlet, elle aussi, met en avant des produits jusqu'alors jamais détectés.

Tableau 2. Bilan des molécules détectées pour la cathode, l'anode et la membrane (0h et 10400h) par extraction Soxhlet et macération dans le DMAc. Les symboles présents sont : « ✓ », présent, « × », non présent, et « ✓ électrode », présent mais est relative au résidu d'électrode (càd au ionomère de la couche active).

	Molécules détectées	Cathode		Anode		Membrane	
		0	10400	0	10400	0 ou commerciale	10400
Extraction Soxhlet	$-(CF_2-CF_2)_x-$ (TFE)	✓	✓	✓	✓	×	✓
Extraction Soxhlet	HCF(CF ₃)-O-CF ₂ CF ₂ -SO ₃ H	×	✓	×	✓	×	×
Macération	CF ₃ -COOH (TFA)	✓	✓	✓	✓	✓ électrode	✓ électrode
Macération	CF ₃ -SO ₃ H (TFI)	✓	✓	✓	✓	✓ électrode	✓ électrode
Macération	PFSA LSC	✓	✓	✓	✓	✓ électrode ×	✓ électrode

La macération des GDE a mis en avant plusieurs petites molécules fluorées (**Tableau 2**) : la présence de l'acide TFA, TFI à l'état neuf et vieilli. La préexistence de ces produits peut venir du procédé de mise en œuvre de l'encre et/ou du pressage à chaud lors de l'assemblage de l'AME. Néanmoins, leur existence après 10400h de fonctionnement à concentrations très proches de celles à 0h montre que ceux-ci sont aussi créés lors du fonctionnement en pile. En effet, ces molécules étant hydrosolubles il serait attendu que l'eau les draine à l'extérieur de la pile. Il peut donc être conclu que ces produits mettent en avant la

dégradation du PFSA LSC de l'électrode. La présence d'une quantité moyenne quatre fois plus importante à la cathode qu'à l'anode, alors que la quantité de ionomère n'est que deux fois plus importante dans la couche active, souligne que la dégradation est plus sévère en cathode. Ces produits de dégradation, notamment l'acide TFA, qui sont présents à la fois en cathode et anode semblent appuyer la présence d'une dégradation de la chaîne principale par un mécanisme de type unzipping, comme vu pour les membranes [13-16].

La méthode d'extraction Soxhlet a permis de mettre en évidence un produit de dégradation jusqu'alors jamais observé : l'acide 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonique. Cet acide présent seulement dans les GDE vieilles (cathode et anode) montre clairement qu'il s'agit d'un produit de dégradation créé lors du fonctionnement en pile. La chimie de cet acide permet d'émettre et d'appuyer l'hypothèse d'une attaque radicalaire, par H^\bullet , sur le carbone tertiaire de la chaîne latérale (**Figure 25**) [17, 18]. Ce mécanisme de dégradation est très proche de celui proposé dans l'étude de l'effet de l'humidité sur la dégradation de la membrane PFSA LSC par Chen et *al.*[15]. La différence entre les deux mécanismes concerne le type de radical mis en jeu, qui est un H^\bullet dans notre cas et un HO^\bullet dans le cas de Chen et *al.*

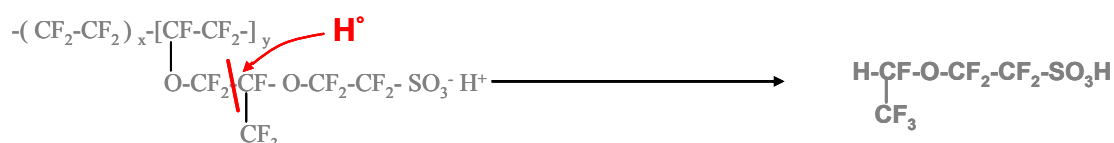


Figure 25. Schéma du mécanisme de dégradation du ionomère de l'électrode proposée.

Cette dégradation se passe à la fois en cathode et en anode. Etant donné que le mécanisme de dégradation proposé concerne l'attaque de la chaîne latérale, il serait attendu d'observer une diminution de l'IEC après vieillissement. Or, au contraire l'extraction par macération du ionomère met en avant une tendance à l'augmentation de l'IEC. Cela peut venir d'une dégradation de chaîne latérale qui est relativement faible. Une deuxième origine pourrait être l'accumulation d'une attaque de la chaîne latérale et d'un mécanisme unzipping de la chaîne principale qui au bilan donne une tendance à l'augmentation de l'IEC de l'unité comonomère. Il est difficile de conclure sur la première hypothèse car l'évaluation de la quantité d'acide 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonique, qui est

hydrosoluble, ne tient pas compte des molécules qui auraient pu partir dans les eaux de pile ou d'une éventuelle évolution de la molécule comme proposé pour le diacide $\text{HOOC-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (**Figure 26**) [14].

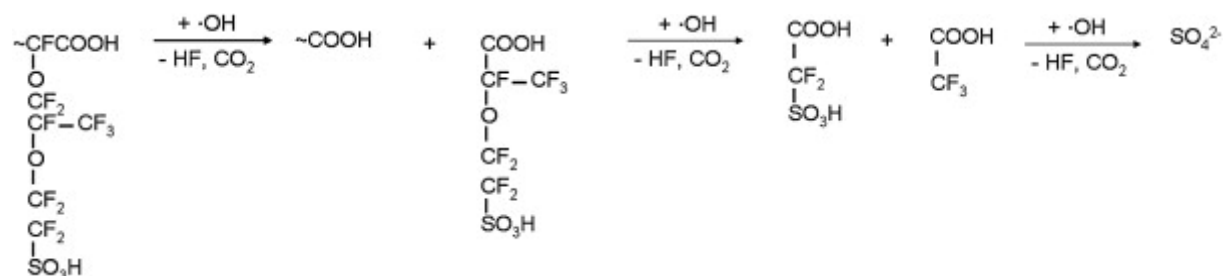


Figure 26. Mécanisme de dégradation d'unzippping mettant en jeu les chaînes latérales. [14]

Car, comme explicité par Linden et *al.* [19] la présence d'hydrogène labile en bout de chaîne est susceptible de subir une attaque radicalaire en présence de dioxygène pour former un groupement carboxylique. La dégradation peut ainsi se propager à travers le groupement carboxylique et éventuellement former des sous-produits de dégradation tels que les acides TFI et TFA, dans le même esprit que le mécanisme proposé par Xie et *al.* [14] et celui de Chen et *al.* [15]. Ainsi, le mécanisme de dégradation pouvant être proposé est le suivant (**Figure 27**) :

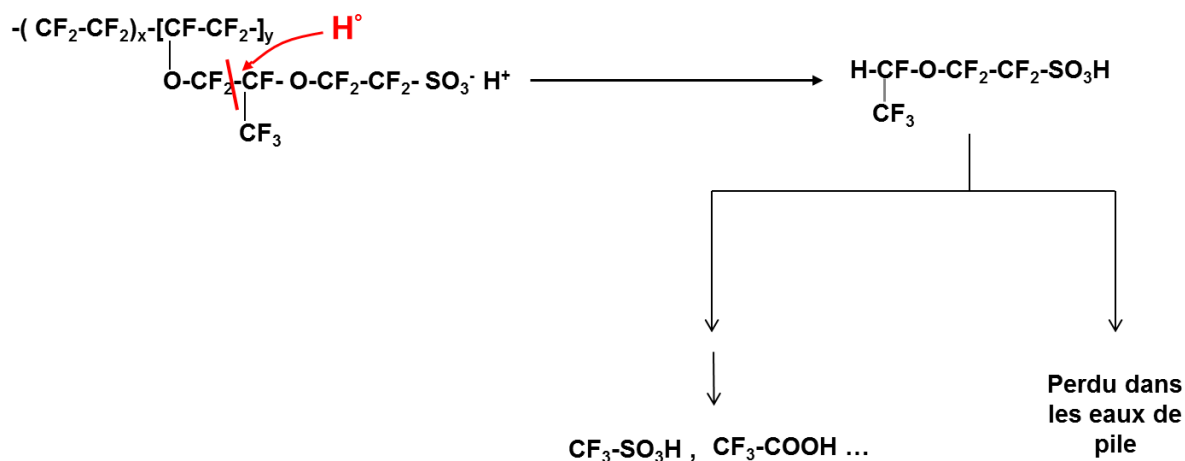


Figure 27. Mécanisme de dégradation par attaque radicalaire du carbone tertiaire du ionomère de l'électrode et évolution du produit de dégradation formé.

Toutes les molécules extraites par méthode Soxhlet et macération semblent être relatives au résidu d'électrode car elles ne sont pas détectées sur les membranes (Soxhlet) ou non présentes sur les échantillons de membrane ne possédant pas de résidu d'électrode (macération). Toutefois, il ne peut être exclu que la dégradation de la membrane produise ces produits de dégradation qui sont ensuite facilement évacués de la membrane. L'électrode jouerait le rôle de piège à petites molécules. Afin d'étudier cette éventualité, des mesures RMN ^{19}F du solide ont été menées sur les membranes des AME vieilles. La **Figure 28** représente la valeur d'IEC en fonction du rapport entre groupements $-\text{CF}-$ de la chaîne principale et celui de la chaîne latérale (b/d) (cf. structure chimique **Figure 29**) pour une membrane neuve et des membranes vieilles en pile.

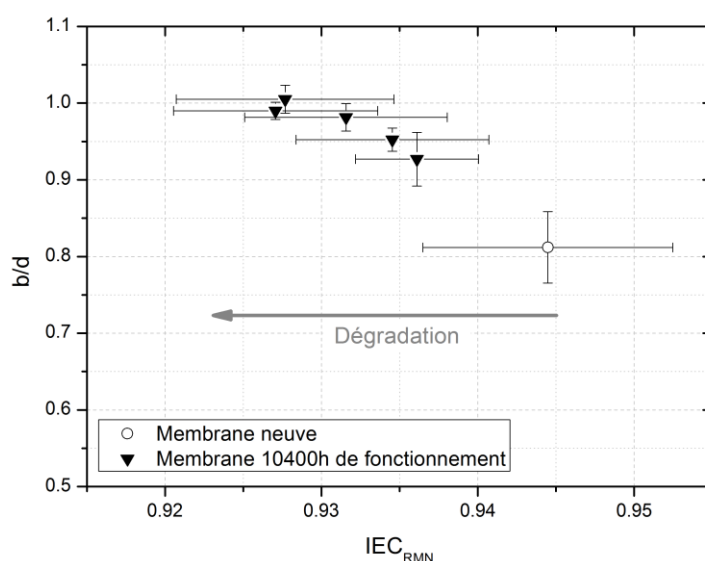


Figure 28. Rapport d'intégrale du pic de résonance du groupement $-\text{CF}-$ de la chaîne principale par rapport à celui de la chaîne latérale (b/d) en fonction de l'IEC.

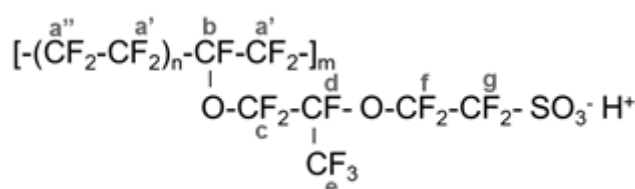


Figure 29. Structure chimique du PFSA LSC avec identification de chaque groupement par une lettre.

Les points correspondant aux membranes vieilles représentent les mesures réalisées sur des zones A1 ou A4 de membranes provenant de différentes AME vieillis 10400h. Dans un

premier temps, on note que l'IEC diminue faiblement après vieillissement. En effet, la variation d'IEC entre membrane neuve et vieillie est d'environ 0.015. Dans un second temps, on observe une augmentation significative (~ 0.15) du rapport d'intégral b/d après vieillissement. Cette augmentation du rapport b/d signifie que le nombre de groupement -CF- de la chaîne latérale diminue par rapport à celui de la chaîne latérale. Cette augmentation du rapport b/d corrélée à la diminution de l'IEC nous amène à penser que la membrane PFSA LSC se dégraderait via un mécanisme par attaque radicalaire de la chaîne latérale, qui pourrait être proche ou similaire à celui des électrodes (**Figure 25**). Par conséquent, les produits de dégradations observés peuvent aussi provenir de la dégradation de la membrane. Mais il est important de noter que cela ne remet pas en cause la dégradation du ionomère de l'électrode dont l'évolution de l'IEC a été observée après vieillissement. Il serait donc plus correct de conclure que les produits de dégradation proviennent à la fois de la dégradation de la membrane et du ionomère de la couche active.

Références

1. Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: A User's Handbook*, ed. C. Press. 2000.
2. Van-Krevelen, D.W., *Properties of polymers*. Elsevier ed. 1997.
3. Makoto Uchida, Y.A., Nobuo Eda, and Akira Ohta, *New preparation method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. Journal Electrochemical Society, 1995. **142**(2): p. 463-468.
4. CISME, *N, N-Dimethylacetamide (DMAc) - N° ID (INDEX) : 616-011-00-4*. Groupe ASMT Toxicologie, 2012.
5. Gottlieb, et al., *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*. The Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(21): p. 7512-7515.
6. Knights, et al., *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 127-134.
7. LaConti, et al., *Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms – Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers*, in *208th ECS Meeting*. 2005: Los Angeles, California.
8. Durst, et al., *Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **138-139**: p. 416-426.
9. Dubau, et al., *Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt3Co/C nanocrystallites during a 3422h PEMFC ageing test*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **142-143**: p. 801-808.
10. Pretsch, E., et al., *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*. 4th ed, ed. Springer. 2009.
11. Ellis, et al., *Development of an ¹⁹F NMR Method for the Analysis of Fluorinated Acids in Environmental Water Samples*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(4): p. 726-731.
12. Reich, H.J., *Fluorine NMR Data* "<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr/f-data.htm>". 2007-2012.
13. Carlsson, et al., *Accelerated Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes*. ECS Transactions, 2009. **25**(1): p. 725-732.

14. Xie, et al. *Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer*. in *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005*. 2005. Pacific Grove, CA.
15. Chen, et al., *The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1436-1447.
16. Xie, T. and C. Hayden, *A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage*. Polymer, 2007. **48**: p. 5497-5506.
17. Ghassemzadeh, et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(34): p. 14635-14645.
18. Danilczuk, et al., *In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes*. ACS Macro Letters, 2012. **1**(2): p. 280-285.
19. Collier, A., et al., *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1838-1854.

CONCLUSION GENERALE

CETTE thèse, novatrice dans le domaine, avait pour objectif la caractérisation d'un liant ionomère des électrodes de PEMFC avant et après fonctionnement en conditions réelles d'utilisation de la pile. Elle a permis d'apporter une grande avancée dans trois domaines distincts :

- Le comportement des solutions de Nafion® lors d'analyse RMN ^{19}F ainsi que la mise en évidence de sa dégradation lors d'extraction Soxhlet sous certaines conditions de température.
- La mise en évidence des techniques (à l'état solide) pertinentes pouvant détecter une évolution de structure, plus précisément de capacité d'échange ionique (IEC), après vieillissement.
- L'extraction du ionomère des électrodes et de ses produits de dégradation et la mise en évidence de la dégradation du ionomère.

En effet, l'étude de solutions commerciales de Nafion® et d'acide trifluoroacétique (TFA) a été réalisée afin d'optimiser l'analyse par spectroscopie RMN ^{19}F des molécules extraites et mettre en place un protocole spécifique à notre étude. Cela a permis de proposer un protocole en 2 à 3 étapes dans laquelle la première étape correspond à une quantification novatrice utilisant le rapport signal-sur-bruit (S/N). La puissance de cette méthode réside dans sa capacité à évaluer un ordre de grandeur de concentration sans utiliser de référence et cela quels que soient le nombre de scans et la température utilisés lors de l'acquisition. Cette étape de quantification simplifie considérablement le travail des « spectroscopistes RMN ». La concentration de la référence utilisée devant être du même ordre de grandeur que la solution étudiée, il est donc souvent nécessaire de réaliser un premier test RMN avec une concentration approximative de la référence et ensuite réajuster (si nécessaire) la concentration de la référence. Le protocole en 2 à 3 étapes (**Figure 1**) que nous proposons donne rapidement accès à l'ordre de grandeur de la concentration de la solution, par simple mesure du S/N, qui permettra de connaître la concentration à utiliser pour la référence.

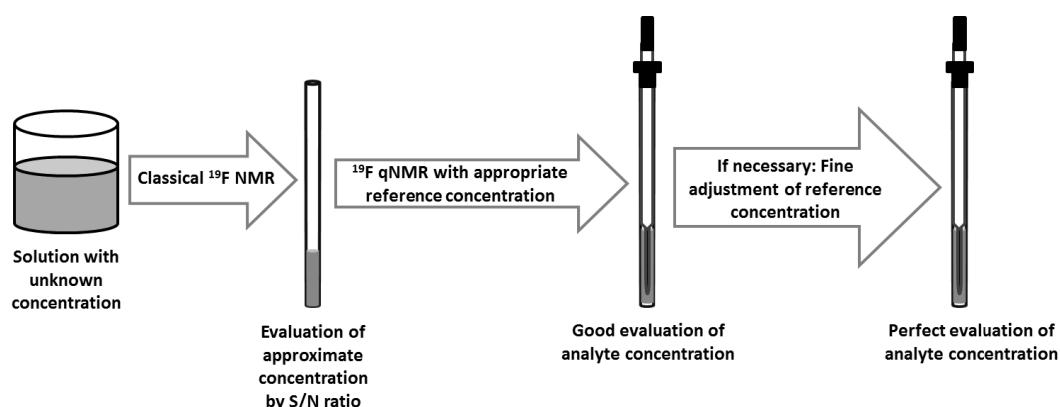


Figure 1. Protocole de quantification par RMN ^{19}F établi dans ce travail de thèse.

Par ailleurs, la quantification des solutions Nafion® a révélé une sous-estimation de la concentration mesurée par spectroscopie RMN ^{19}F . Cette sous-estimation de la concentration a pu être corrélée à la présence d'agrégats de grandes tailles ($>30\mu\text{m}$), détectés par diffusion dynamique de la lumière (DLS), communément appelé des « NMR silent aggregates ». L'analyse DLS corrélée aux observations RMN et à la littérature a permis de proposer des modèles d'agrégats du Nafion® dans l'eau ainsi que leur évolution sous l'influence de la température (Figure 2).

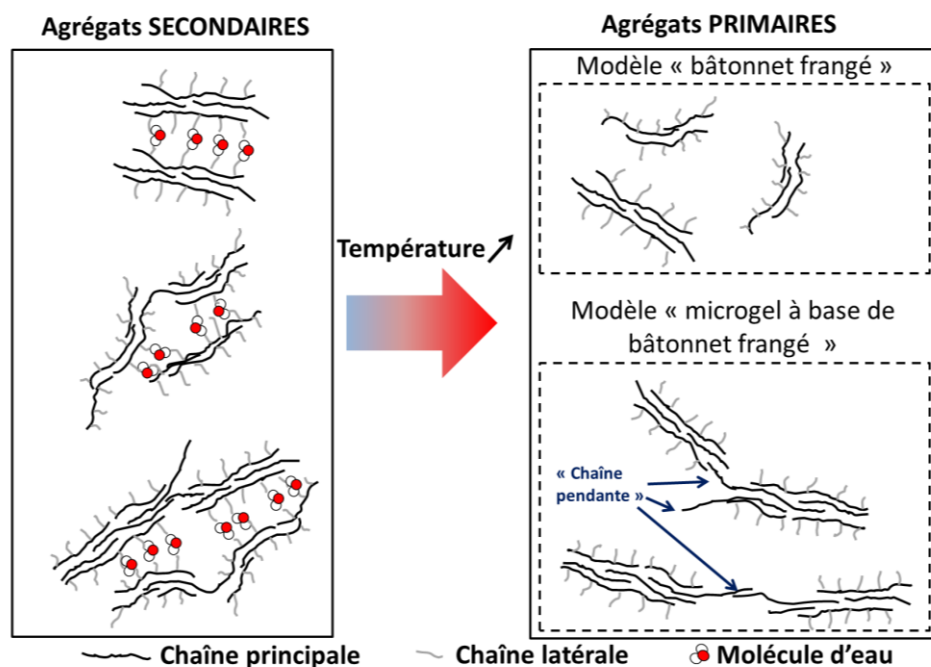


Figure 2. Schéma de synthèse des modèles d'agrégats : agrégats primaires formés par interactions hydrophobes des chaînes principales (modèle de « bâtonnet frangé » et de micro-gel à base de « bâtonnet frangé ») et les agrégats secondaires qui correspondent à l'association d'agrégats primaires à travers les groupements ioniques via des ponts hydrogènes.

Dans un deuxième temps, l'extraction Soxhlet sur des solutions commerciales de Nafion® a révélé une forte influence du temps d'extraction et de la température du chauffe ballon sur l'évaporation de l'eau, la formation d'un film sur les parois du ballon (c'est-à-dire une perte de polymère en solution) et la dégradation du polymère. L'étude a permis d'établir un diagramme TTT (temps-température-transformation) nous amenant à choisir une température d'extraction de 105°C pour contourner ces phénomènes.

Au cours de cette thèse, diverses techniques de caractérisation en phase solide ont été utilisées afin d'étudier le ionomère présent dans les électrodes. La majeure partie de ces techniques s'est avérée insatisfaisantes pour le suivi du vieillissement du ionomère. En effet, les mesures classiques de microscopie MEB montrent des évolutions de morphologie de l'électrode après vieillissement mais ne permettent pas de sonder spécifiquement la phase ionomère de ces électrodes. Les caractérisations chimiques (spectroscopie RMN ^{19}F , IRTF et Raman) ont permis d'identifier le ionomère comme un PFSA LSC de type Nafion® à l'anode et à la cathode. L'analyse ATG/MS est quant à elle une technique pertinente pour évaluer la proportion de ionomère présent dans les électrodes. Elle a mis en évidence que la quantité de ionomère est plus importante à la cathode qu'à l'anode. Par ailleurs, l'ATG a clairement révélée une forte interaction entre le catalyseur Pt et le ionomère persistant même après vieillissement. Par ailleurs, le suivi du rapport Pt/ionomère nous a permis de constater la perte d'une certaine quantité de Pt lié au ionomère. L'ensemble de ces techniques chimiques et physico-chimiques ne sont pas pertinentes pour détecter des évolutions de structure chimique du ionomère. Seule l'analyse par DRX a permis d'observer un changement d'organisation structurale du ionomère dans les électrodes. En effet, une amélioration de l'organisation des chaînes à la cathode et une amorphisation à l'anode, après vieillissement, ont été révélées par l'analyse DRX.

Etant donnée le peu d'informations apportées par les techniques à l'état solide sur le vieillissement il nous a apparu judicieux de caractériser le ionomère après mise en solution.

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser une extraction Soxhlet des électrodes par l'eau afin de récupérer les molécules de dégradations hydrosolubles et les molécules de faibles masses.

L'extraction a été appliquée aux électrodes et membrane récupérées des AME neuve et vieillie. Celles-ci ont révélé la présence d'un produit de dégradation hydrosoluble après fonctionnement en pile, à la fois à la cathode et à l'anode. Ce produit de dégradation est l'acide 1,1,2,2-tétrafluoro-2-(1,2,2,2-tétrafluoroéthoxy)éthanesulfonique. La structure chimique de ce produit de dégradation et les divers mécanismes de dégradation de la membrane Nafion® proposés dans la littérature nous ont permis de suggérer un mécanisme de dégradation chimique du liant ionomère des électrodes de PEMFC.

Dans une dernière partie, pour compléter l'étude d'extraction Soxhlet, nous avons extrait le ionomère des électrodes à l'aide d'un solvant organique par macération. Une étude préliminaire nous a orientés sur le DiméthylAcétamide (DMAc). La macération des électrodes neuves et vieilles dans le DMAc a permis d'extraire une partie du Nafion® ainsi que deux acides : l'acide trifluoroacétique (TFA) et l'acide triflique (TFI). Ce résultat est une grande première dans ce domaine. La caractérisation chimique du Nafion® à travers sa capacité d'échange ionique (IEC pour Ion Exchange Capacity) montre une tendance à l'augmentation de l'IEC après vieillissement à l'anode et la cathode. Les valeurs d'IEC évaluées par macération sont en accord, à l'exception de la cathode vieillie, avec celles obtenues par DRX via le taux de cristallinité. Dans le cas de la cathode vieillie, le désaccord des valeurs d'IEC obtenues par macération et DRX montre que l'évolution du taux de cristallinité n'est pas totalement liée à une évolution de la structure chimique. Pour les acides TFA et TFI la quantification des macérations a montré que ceux-ci préexistent (à l'état neuf) et sont produits en cours de fonctionnement.

L'ensemble des résultats de ce travail de thèse ajouté à une étude bibliographique des différents mécanismes de dégradation de la membrane Nafion® nous ont permis de proposer un mécanisme de dégradation du liant ionomère complet qui est représenté ci-dessous :

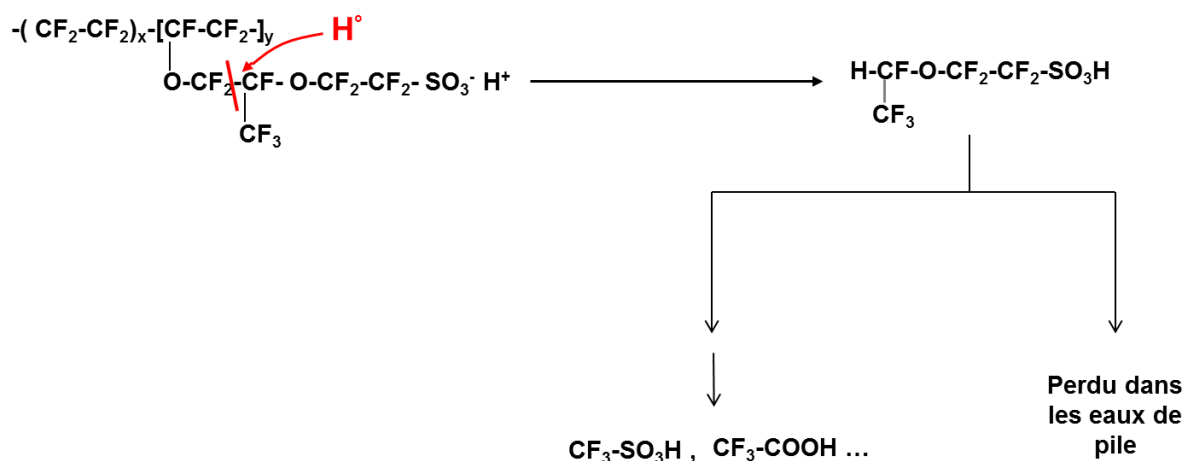


Figure 3. Mécanisme de dégradation du liant ionomère Nafion® présent dans les électrodes proposé dans le cadre de cette thèse.

Ce travail de thèse n'étant qu'une première brique dans le domaine de la compréhension de la dégradation chimique du liant ionomère des électrodes, il serait important de pousser plus en avant ce travail.

En effet, comme il a été mis en évidence dans le chapitre A et lors de précédents travaux des membres du projet H2E [1-3], la dégradation de l'électrode et de l'AME est localisée dans les zones de sortie/entrée des gaz et diffère s'il s'agit d'une zone sous la dent ou le canal de la plaque bipolaire. Ces zones de dégradations (notamment sous les canaux) sont de l'ordre de quelques millimètres. De plus, la présence d'hétérogénéité de quelques microns à la surface de l'électrode a aussi été mise en évidence par microscopie optique (chapitre A). Ces zones de dégradation possèdent des surfaces trop petites pour être étudiées par les diverses techniques développées dans cette thèse. Il serait par conséquent important de mettre en place d'autres protocoles permettant d'aller « sonder » des zones aussi petites.

Par ailleurs, l'ensemble de ces protocoles développés au cours de cette thèse peuvent aussi être appliqués à différents types d'électrodes et différents modes de fonctionnement de pile.

Ces deux voies de poursuites permettraient d'augmenter le nombre de données et ainsi apporter une compréhension plus poussée des mécanismes de dégradation du liant ionomère des électrodes.

De plus, le protocole de quantification en 2 à 3 étapes établi dans cette thèse peut être largement utilisé par l'ensemble de la communauté des « spectroscopistes RMN ». Dans le même état d'esprit, l'influence du temps d'extraction et de la température du chauffe ballon mise en avant peut servir de mise en garde sur les conditions d'utilisation de ce dispositif.

Références

1. Dubau, L., et al., *Durability of membrane-electrode assembly under proton-exchange membrane fuel cell operation: from materials degradation to local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies*. accepted in Wiley Interdisciplinary Reviews Energy and Environment.
2. Durst, et al., *Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **138-139**(0): p. 416-426.
3. Lottin, O., et al. *MEA degradation after operation in systems*. in *19th World Hydrogen Energy Conference 2012*. Toronto.

✿ ANNEXES ✿

Annexe 1

Etude du comportement structurale du ionomère lyophilisé : diffraction rayon-X (DRX)

Une étude par analyse DRX a été réalisée sur des solutions commerciales de PFSA LSC (communément appelée Nafion®). Le but de cette étude est d'élargir la corrélation entre la capacité d'échange ionique (IEC pour Ion Exchange Capacity) et le taux de cristallinité (χ_c) de membrane [1] à des ionomères lyophilisés de différentes solutions commerciales.

Différentes solutions commerciales de ionomère Nafion® en solution dans l'eau (Fumion®) ou dans un mélange alcool/eau (Liquion®), avec différentes IEC, ont été lyophilisées puis analysées par DRX. La lyophilisation est nécessaire afin d'utiliser les mêmes conditions d'état et de mesure du ionomère se trouvant dans les électrodes. Un exemple de spectre est présenté en **Figure 1**.

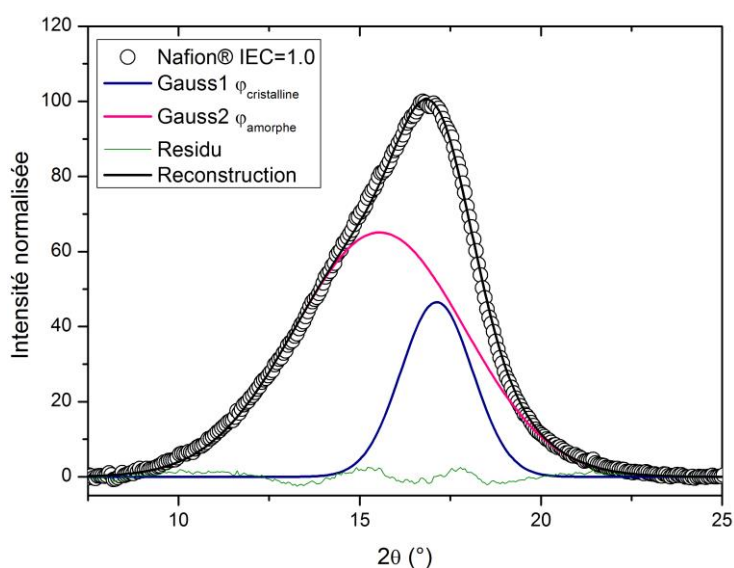


Figure 1. Profil de diffraction rayon-X d'une solution de Nafion® (IEC=1.0) lyophilisée. Décomposition du signal en une contribution de la phase amorphe ($2\theta=15.5$) et de la phase cristalline ($2\theta=17.1$). Les points de mesure sont représentés sous forme de points et la convolution des deux gaussiennes (rose et bleu) est tracée par un trait plein noir.

Une décomposition en deux gaussiennes, illustrée en **Figure 1**, a été menée sur les différentes poudres lyophilisées. Le spectre DRX de la **Figure 1** est caractéristique du polymère PFSA qui résulte de la contribution d'une phase amorphe et d'une phase cristalline à des angles de diffraction de respectivement 15.5° et 17.1° [1-5].

La décomposition du signal DRX permet d'évaluer le taux de cristallinité des différentes solutions lyophilisées. La **Figure 2** représente le taux de cristallinité en fonction de l'IEC des différentes solutions commerciales lyophilisées. On note que le taux de cristallinité décroît linéairement en fonction de l'IEC (ou avec n qui diminue) ce qui est conforme aux résultats sur les membranes [1], la chaîne latérale jouant le rôle de défaut vis-à-vis de la phase cristalline. La comparaison du ionomère initialement solubilisé dans de l'eau ou dans un mélange eau/alcool permet d'observer que la nature du solvant de la solution ne semble pas influencer le taux de cristallinité.

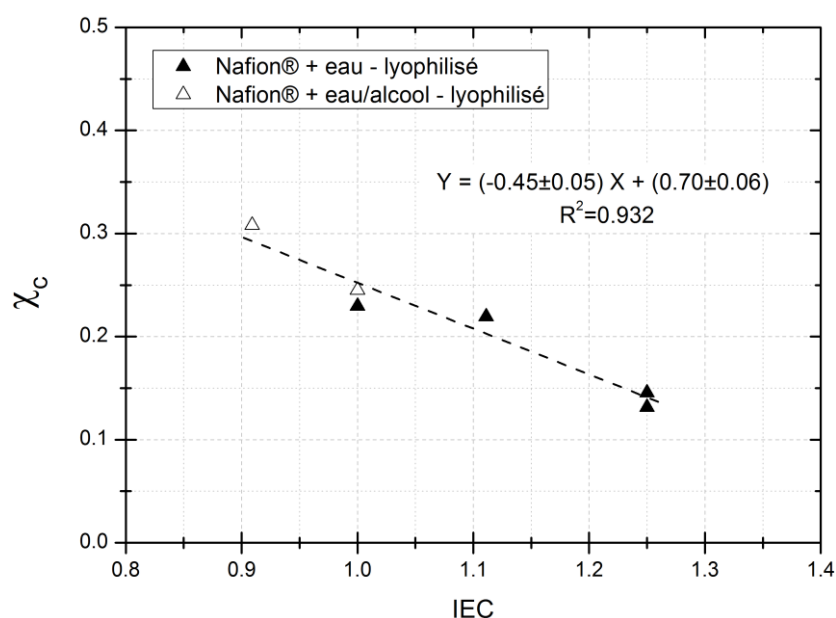


Figure 2. Le Taux de cristallinité (χ_c) en fonction de l'IEC. Les solutions Nafion® dans l'eau et dans l'eau/alcool lyophilisées sont représentées respectivement par des points pleins et creux.

Cette courbe de tendance est similaire à celle établie pour les membranes commerciales PFSA LSC et SSC [1] mais n'est pas identique. En effet, pour les membranes de type PFSA LSC et SSC, le taux de cristallinité en fonction de n (nombre de mole de TFE par unité de comonomère) suit une loi linéaire croissante dont la pente est de 0.04 ± 0.01 [1] qui s'avère identique à celles des ionomères (**Figure 3** et **Tableau 1**). Néanmoins, les deux états du PFSA (membrane ou solution) se différencient par une ordonnée à l'origine du taux de cristallinité en fonction de n trois fois plus importante pour les membranes. En effet, l'ordonnée à l'origine est de -0.16 ± 0.11 [1] pour les membranes tandis que celle des solutions lyophilisées est de -0.05 ± 0.03 .

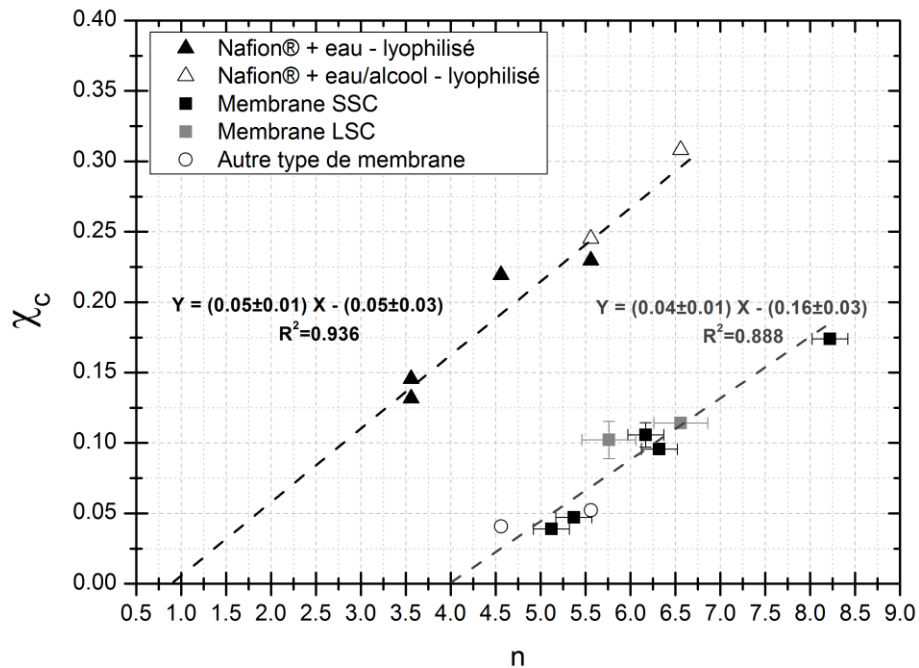


Figure 3. Le taux de cristallinité (χ_c) en fonction de n des solutions Nafion® dans l'eau et dans l'eau/alcool lyophilisées représentées respectivement par des triangles pleins et creux. Comparaison aux membranes Nafion®, Aquivion® et Fumapem® [1].

Toutefois, dans le cas des membranes, ce taux de cristallinité a été déterminé à partir d'un pic de diffraction situé à 17.3° alors que la phase amorphe est décomposée en deux gaussiennes à 15.5° et 17.0° . Dans le cas des membranes on constate que la composante désignée comme la phase cristalline ($\theta \approx 17.3^\circ$), en **Figure 4**, correspond à un pic beaucoup plus fin (FWHM=1.1) que la composante cristalline des solutions lyophilisées (FWHM=2.4), en **Figure 1**.

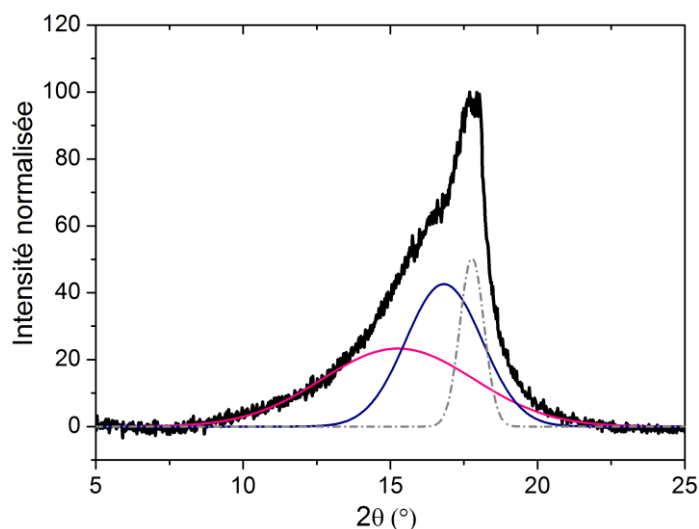


Figure 4. Profil de diffraction rayon-X d'une membrane Nafion®. Décomposition du signal en une contribution d'une phase amorphe ($2\theta=15.5$), d'une phase cristalline ($2\theta=17.3$) et une phase intermédiaire ($2\theta\approx 17.0$). Les points de mesure sont représentés par des points et la convolution des différentes gaussiennes est tracée par un trait plein noir.

En corrélant les données de décomposition des solutions lyophilisées et des membranes, on constate une grande similitude de position et d'allure des gaussiennes à $\theta\approx 15.5^\circ$ et $\theta\approx 16.7^\circ$ - 17° . On en déduit donc que la décomposition de la membrane correspond au même profil que les solutions lyophilisées avec un pic cristallin supplémentaire.

Cette hypothèse a été avancée grâce à l'étude des travaux de Luan Y et *al.* [4]. L'analyse DRX de gels et membranes formés à partir d'une solution de Nafion® dispersée dans le diméthylformamide (DMF) permet d'émettre l'hypothèse de l'existence de deux états cristallins : un état « parfait » et un état « imparfait ». En effet, Luan Y et *al.* ont mis en évidence que la température de mise en œuvre de la membrane (par procédé « cast¹ ») influence l'état de cristallinité des membranes. En augmentant la température de mise en œuvre de la membrane le pic cristallin s'affine. Ce comportement a été interprété comme étant le polymère Nafion® qui forme des phases cristallines plus ordonnées, plus « parfaite », lorsque la température de mise en œuvre augmente. Les auteurs parlent de phase cristalline « imparfaite » qui évolue pour former une phase cristalline « parfaite ». Cela pourrait donc expliquer que :

¹ Le procédé « cast » (ou coulé/éaporé) consiste à former la membrane par dépôt d'une dispersion d'ionomère sur un support, en général de polyéthylène téréphtalate. Cette étape est suivie d'une évaporation de solvant et d'un recuit.

- dans le cas des membranes, on observe la présence de cristallites « parfaites » avec un pic très fin ($\theta \approx 17.3^\circ$) proche de l'angle de diffraction du PTFE (JCPDS 47-2217) car les membranes commerciales sont formées à des températures de 280°C pour les extrudés et $150\text{-}160^\circ\text{C}$ pour les « cast » [6], .
- dans le cas des solutions, on observe un état de cristallinité « imparfait » à un angle de diffraction plus faible ($\theta \approx 17.1^\circ$) car la lyophilisation se réalise à température ambiante et sous vide.

En conclusion, le profil de diffraction DRX de la membrane pourrait être interprété comme la superposition d'une composante amorphe ($\theta \approx 15.5^\circ$), une composante de cristallinité « imparfaite » ($\theta \approx 17^\circ$) et une composante de phase cristalline « parfaite » ($\theta \approx 17.3^\circ$). Dans le cas des solutions lyophilisées, on ne possède qu'une phase cristalline « imparfaite » ($\theta \approx 17^\circ$).

Par conséquent, la décomposition des membranes a été revue afin d'utiliser des paramètres de gaussiennes similaires à celles des solutions lyophilisées pour les contributions de la phase amorphe et de la phase cristalline « imparfaite ».

Dans un premier temps, on constate que la contribution de la phase cristalline « imparfaite », est de $40 \pm 4\%$ pour l'ensemble des membranes. Cette composante est donc indépendante de l'IEC. Dans un second temps, il est mis en évidence que l'évolution du taux de cristallinité « parfait » est, quant à elle, dépendante de l'IEC (**Tableau 1**).

Tableau 1. Valeurs de pente et ordonnée à l'origine des courbes du taux de cristallinité (χ_c) en fonction de n .

Composant	Pente	Ordonnée à l'origine
Solutions lyophilisées	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.03
Membranes commerciales [1]	0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.03
Membranes commerciales (décomposition revue)	0.05 ± 0.01	0.21 ± 0.04

On note que les taux de cristallinité respectifs des solutions lyophilisées et des membranes suivent la même tendance. Cette tendance à la diminution du taux de cristallinité

en fonction du nombre d'unité TFE dans l'unité co-monomère a aussi été observée dans le cas des PFSA 3M, des structures intermédiaires des PFSA SSC et LSC [5].

La courbe d'évaluation de l'IEC grâce au taux de cristallinité reste donc différente pour le PFSA sous forme de membrane et le PFSA en solution lyophilisée. Par ailleurs, on note que la courbe de tendance des membranes présentée dans le **Tableau 1** est similaire à l'incertitude près à celle évaluée avant modification de la décomposition du signal.

Pour l'étude du ionomère dans la couche active, qui se rapproche de l'état du polymère sous forme lyophilisé, il est judicieux d'utiliser la courbe établie au cours de cette étude (**Figure 2**). En conclusion, il est possible d'estimer une valeur d'IEC du polymère Nafion® de la couche active par simple mesure du taux de cristallinité par analyse DRX.

Références

1. Moukheiber, et al., *Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC)*. Journal of Membrane Science, 2012. **389**: p. 294-304.
2. Antonucci, et al., *Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 431-437.
3. Danerol, et al., *Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3479-3484.
4. Luan, et al., *Study on structural evolution of perfluorosulfonic ionomer from concentrated DMF-based solution to membranes*. Journal of Membrane Science, 2008. **319**(1-2): p. 91-101.
5. Giffin, et al., *Interplay between Structure and Relaxations in Perfluorosulfonic Acid Proton Conducting Membranes*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(2): p. 822-834.
6. Grot, et al., *Fluorinated Ionomers* 2008, William Andrew Publishing. p. 1-219.

Annexe 2

Estimation des paramètres de solubilité du Nafion®

- **Paramètres de solubilité : principe de base[1, 2]**

Au sein de chaque molécule il existe trois types de forces de cohésion permettant à un solvant de rester dans un état liquide. Cette cohésion des molécules de solvant est due aussi bien à la force de liaison hydrogène qu'à la force de Van der Waals (interactions de London, Keesom et Debye). Sous l'influence d'un traitement thermique, lorsque l'énergie apportée est suffisante, les forces de liaisons qui maintiennent la cohésion des molécules sont rompues. Cela permet donc au solvant de passer de l'état liquide à l'état gazeux. Ce passage à l'état gazeux est caractérisé par l'enthalpie de vaporisation ΔH_v . L'énergie de cohésion molaire entre molécules correspond à cette enthalpie corrigée du travail nécessaire pour éloigner deux molécules l'une de l'autre, donné par la loi des gaz parfait pour 1 mole de gaz.

$$E = \Delta H_v - R \cdot T$$

Équation 1

C'est à partir de cette énergie de cohésion que Hildebrand a introduit le terme de paramètre de solubilité. Il définit le paramètre de solubilité d'une substance comme étant la racine carrée de la densité de l'énergie de cohésion, soit :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}}$$

Équation 2

avec E l'énergie de cohésion (**Équation 1**) et V le volume.

Selon les critères de la thermodynamique la variation d'énergie libre de mélange (ΔG^M) doit être négative pour que la réaction se produise spontanément. Cette grandeur thermodynamique ΔG^M est définie par la relation suivante :

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Équation 3

avec ΔG^M la variation d'énergie libre de mélange, ΔH^M la variation d'enthalpie de mélange, T la température absolue et ΔS^M la variation d'entropie de mélange. Cela implique que la variation enthalpie de mélange (ΔH^M) doit être la plus petite possible pour que deux substances soient mutuellement miscibles.

L'enthalpie de mélange, comme proposé par Hildebrand et Scott, peut être calculée par la relation :

$$\Delta H^M = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot V_M \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Équation 4

où ΔH^M est la variation d'enthalpie de mélange, ϕ_i est la fraction volumique du composant i , V_M est le volume du mélange, δ est le paramètre de solubilité défini par Hildebrand. Ainsi, pour que deux substances soient miscibles il faut que la différence entre leurs paramètres de solubilité soit la plus petite possible.

Il est à noter que la définition du paramètre de solubilité proposé par Hildebrand (**Équation 2**) ne prend en compte que les forces de dispersions. Or, un nombre non négligeable de solvants et de solides possèdent une énergie de cohésion dépendant d'interactions polaires et de liaisons hydrogènes. De part ce fait, la définition du paramètre de solubilité a été affinée par l'étude d'Hansen afin de prendre en considération l'ensemble des forces d'interaction existantes.

En effet, les paramètres de solubilité d'Hansen ont vu le jour plus tard en 1960 lorsque Hansen eu l'idée de scinder ce paramètre de solubilité en trois composantes prenant en compte les différentes forces de cohésion. Hansen s'est appuyé sur la définition de l'énergie totale de cohésion qui doit être la somme des énergies individuelles, soit :

$$E = E_d + E_p + E_h$$

Équation 5

avec E_d , E_p , E_h , représentant respectivement l'énergie dispersive due aux interactions de London, l'énergie polaire due aux interactions de Keesom et l'énergie de liaison hydrogène. Les forces de Debye ont été négligées en première approximation du fait de leur faible valeur absolue.

Ainsi en s'appuyant sur l'équation d'énergie totale (**Équation 5**) et la définition du paramètre de solubilité d'Hildebrand, cela a permis de définir trois composantes de solubilité. Le paramètre de solubilité d'Hildebrand est donc exprimé comme :

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

Équation 6

où δ_d , δ_p et δ_h représentent la densité d'énergie liée respectivement aux forces dites de dispersion de London, aux forces de polarité de Keesom et aux forces de liaison hydrogène. Pour une question de commodité, ces paramètres de solubilités d'Hansen seront appelés paramètre de solubilité dispersif, polaire et hydrogène tout au long de ce chapitre.

Ainsi, à partir de ces trois composantes, Hansen a permis de définir un espace à trois dimensions dans lequel toutes les substances solides ou liquides peuvent être localisées. Pour que deux substances soient miscibles il faut que leurs trois paramètres de solubilité soient proches. Cela signifie que leurs localisations dans cette espace 3D doivent être voisines. En terme mathématique, ceci revient à étudier la fonction :

$$R_a = \sqrt{4 * (\delta_d - \delta_d)^2 + (\delta_p - \delta_p)^2 + (\delta_h - \delta_h)^2}$$

Équation 7

La représentation tridimensionnelle n'étant pas très pratique, la représentation en deux dimensions est plus appréciée. C'est pourquoi Bagley par ses travaux a montré que les paramètres de solubilité δ_d et δ_p ont un effet très similaire. Il a ainsi défini une nouvelle grandeur δ_v regroupant ces deux paramètres par la relation :

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$$

Équation 8

Cela permet donc de représenter l'espace des paramètres de solubilité en deux dimensions contenant les axes δ_v et δ_h .

La représentation graphique et cette formule (**Équation 6**) peuvent être utilisées pour deux principales études :

- déterminer si deux substances sont miscibles,
- donner une approximation des paramètres de solubilité d'un soluté

Cette méthode de détermination des paramètres de solubilité d'un soluté consiste à analyser, dans un premier temps, la solubilité du polymère de manière expérimentale dans une série de solvant. Puis l'ensemble des solvants testés sont reportés dans le repère 3D d'Hansen selon leurs paramètres de solubilité. L'attention sera focalisée sur la zone que formeront les solvants permettant une bonne solubilité du soluté. Ensuite, les paramètres de solubilité du polymère seront évalués comme étant les coordonnées du centre de cette zone. C'est en s'appuyant sur cette méthode que les paramètres de solubilité du Nafion® ont été évalués.

• **Détermination des paramètres de solubilité du polymère Nafion®**

Afin de déterminer les paramètres de solubilité du Nafion®, nous avons exploité le comportement du Nafion® mis en solution dans différents solvants dans un rapport 1 :60 réalisé par Uchida et *al.* [3]. Cette étude a abouti au classement des solvants selon trois catégories : (1) le Nafion® est solubilisé, (2) le Nafion® se présente sous forme de colloïde, (3) le Nafion® précipite. Le résultat est donné dans le **Tableau 1**. Nous avons également ajouté des solvants connus pour solubiliser le Nafion®.

Tableau 1. Constante diélectrique et paramètre d'Hansen d'une liste exhaustive de solvant. Effet du solvant sur la stabilité du polymère PFSA (Nafion®) et référence. (Expérience = réalisé expérimentalement)

Comportement avec le Nafion®	Solvant	ϵ	δ_d	δ_p	δ_h	Référence
Solution	Acétone	20.7	15.5	10.4	7	[3]
	Acétate de méthyle	6.68	15.5	7.2	7.6	
	Ether diéthylique	4.43	14.4	2.9	5.1	
	Ethyl méthyl cétone (Butanone)	18.51	15.9	9	5.1	
	Méthylisobutylcétone	13.11	15.3	6.1	4.1	
	Diméthylformamide (DMF)	36.7	17.4	13.7	11.3	[4-7]
	Diméthylacetamide (DMAc)	37.8	16.8	11.5	10.2	[5, 6], Expérience
	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	47	18.4	16.4	10.2	Expérience
	Méthanol (MeOH)	33.1	15.2	12.3	22.3	[3]
	Ethanol	24.3	15.8	8.8	19.5	
	Propanol	20.1	15.9	6.8	17.4	
	Isopropanol	17.5	15.8	6.1	16.4	
	Butanol	17.8	16	5.7	15.8	
	Phénylméthanol (alcool benzylique)	13.1	18.3	6.4	13.7	

Colloïde	Ethylène glycol	38.6	16.9	11.1	26
	Propylene glycol (1,2-Propanediol)	32	16.8	9.4	23.3
	Glycérol	42.5	17.4	12.1	29.3
	Ethylène glycol monomethyl ether (2- Methoxyéthanol)	16.83	16.2	9.2	16.4
	Acétate d'éthyle	6.02	15.2	5.3	9.2
	Acétate d'isobutyle (Ethanoate de 2- méthylpropyle)	5.29	15.1	3.7	6.3
	Diéthylamine	5.04	14.9	2.3	6.1
	Aniline	7.06	19.5	5.1	10.5
	Acétate de propyle (éthanoate de propyle)	6	15.3	4.3	7.6
	Diméthylcellosolve (diméthoxyéthane)	5.5	15.4	6.3	6
	Acide Acétique	6.15	8	13.5	14.45
	Acétate de butyle	5.01	15.8	3.7	6.3
	Tétrahydrofurane (THF)	7.58	17.85	5.7	8
	Toluène	2.24	17.71	1.4	2
	Hexane	1.89	14.8	0	0
Précipité	Cyclohexane	2.02	16.7	0	0
	Benzène	2.28	18	1	2
	Acide Butanoïque	2.28	4.1	10.6	13.85
	1,2-diméthylbenzène (o-xylène)	2.57	17.2	1	1

Les différents paramètres de solubilité de ces catégories ont été illustrés en **Figure 1**.

Les graphiques ont été représentés sous forme de toile dont les rayons représentent l'axe des données. Chaque axe commence au centre de la toile pour se terminer sur l'anneau extérieur. Chaque rayon (axe) correspond à un solvant dont le nom se trouve à l'extrémité extérieure de ce rayon. Chaque valeur d'un paramètre (par exemple δ_d) d'un des solvants (x) est représentée d'un point sur le rayon adéquat. Chaque point (valeur de paramètre) est relié par une ligne continue à celui des solvants voisins, ce qui forme un cercle lorsque ce paramètre est de même valeur pour l'ensemble des solvants illustrés sur la toile. On peut

observer ce cas de figure pour le paramètre de solubilité dispersif par une ligne continue par une ligne continue δ_d , noté « dd » dans la **Figure 1 (a)**.

On constate dans un premier temps que le paramètre de solubilité dispersif (δ_p) semble quasiment constant pour l'ensemble des solvants, à l'exception de l'acide acétique et l'acide butanoïque. Ainsi, le paramètre de solubilité relatif aux interactions dipolaires est une condition nécessaire pour la mise en solution du Nafion®. On note aussi, que si le paramètre de solubilité polaire du solvant est inférieur à $5\text{MPa}^{1/2}$ et que le paramètre hydrogène est lui inférieur à $10\text{MPa}^{1/2}$ le polymère ne formera pas une solution avec le solvant en question. On remarque quelques exceptions de solvant qui possèdent ces valeurs de paramètre mais qui forment malgré tout une solution avec le polymère : acétate de méthyle, éther diéthylique, butanone. Néanmoins, il est à prendre en compte que la majeure partie de ces observations s'appuie sur une unique publication [3].

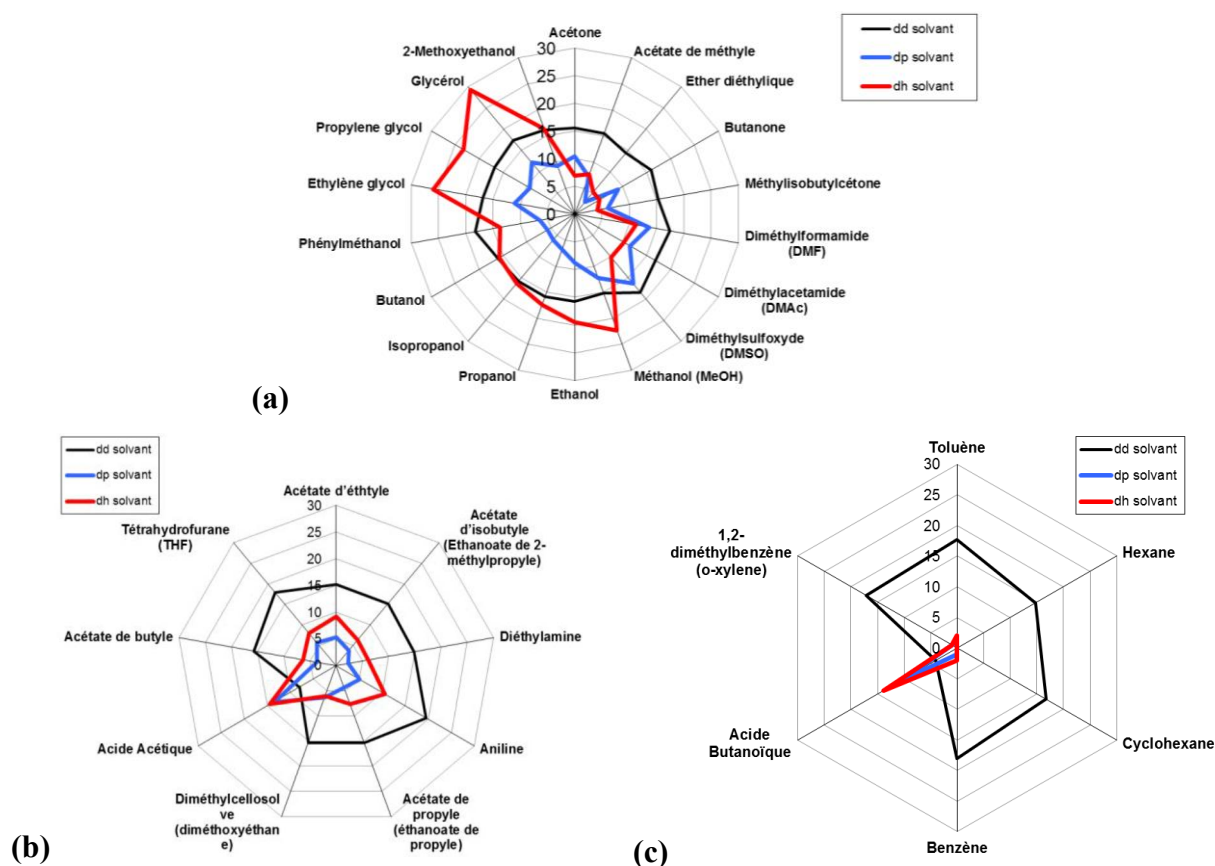


Figure 1. Représentation en « étoile » des paramètres de solubilité d'Hansen des solvants avec lesquels le Nafion® forme (a) une solution, (b) un colloïde et (c) un précipité.

Le graphique **Figure 2(a)** représente le paramètre de solubilité relatif aux interactions hydrogène, δ_h , en fonction du paramètre de Bagley δ_v (**Équation 8**). Les points correspondant aux mélanges formant une solution, un colloïde et une précipitation sont tracés et identifiés par différents symboles. La zone formée par les points concernant les mélanges « solution » nous ont permis d'identifier les paramètres de solubilités δ_h et δ_v du Nafion®. En effet, celui-ci correspond au point de coordonnées du centre de cette zone. Afin de séparer la composante polaire de celle dispersive comprise dans le paramètre de Bagley δ_v , il a été nécessaire de tracer la représentation graphique des paramètres δ_h en fonction de δ_p (**Figure 2(b)**). Cela permet de déterminer la composante polaire et de confirmer la composante hydrogène. A partir de ces graphiques, nous avons cherché à déterminer les différents paramètres de solubilité en minimisant les écarts avec ceux des solvants formant une solution. Les paramètres de solubilité ainsi estimés sont représentés par des losanges barrés dans les **Figure 2** et détaillés dans le **Tableau 2**.

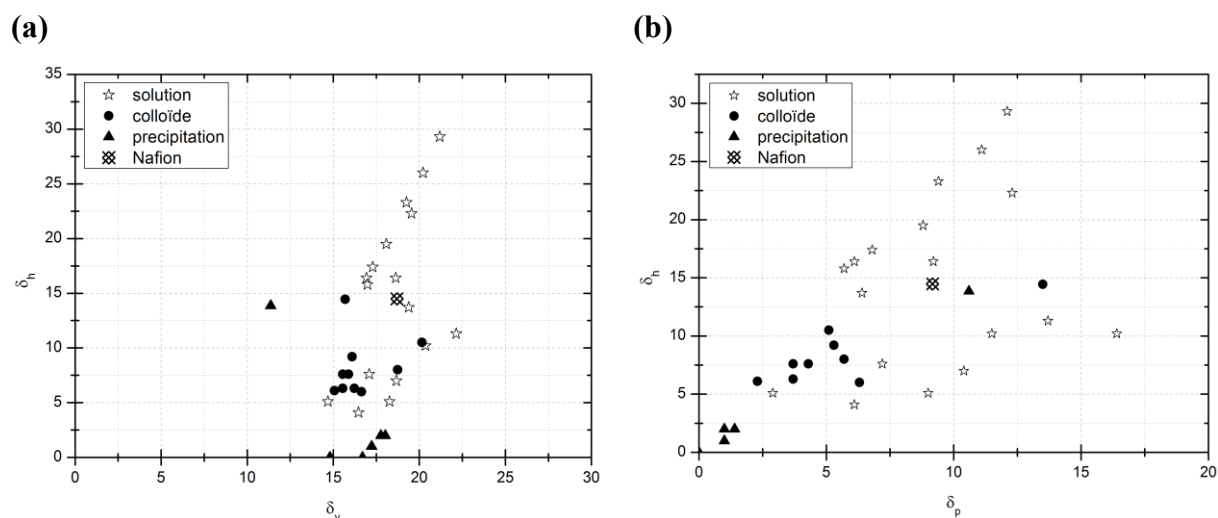


Figure 2. Représentation des paramètres de solubilité hydrogène δ_h en fonction de (a) $\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$ et (b) du paramètre de solubilité polaire δ_p . Les mélanges Nafion®/solvant formant solution, colloïde ou précipitation ont été différenciés par un symbole, respectivement : étoile, rond plein et triangle plein. Les coordonnées du centre de la zone des solutions est représenté par un losange barré qui caractérise le polymère Nafion®.

Ces paramètres de solubilité d'Hansen permettent ainsi d'évaluer un paramètre de solubilité globale du Nafion® de $23.6 \text{ MPa}^{1/2}$. Jusqu'à présent, le Nafion® a été défini par un

double paramètre de solubilité relatif d'une part à la chaîne principale et d'autre part à la chaîne latérale. En effet, Yeo SR [8] par méthode de gonflement a reporté deux paramètres de solubilité de $19.9 \text{ MPa}^{1/2}$ et de $35.5 \text{ MPa}^{1/2}$ correspondant respectivement à la chaîne principale et à la chaîne latérale. Dans notre cas, la valeur globale de paramètre de solubilité de $23.7 \text{ MPa}^{1/2}$ ne tient pas compte de cette séparation et représente une valeur approximée de l'ensemble du polymère. Par ailleurs, Welch et *al.* [9] ont aussi calculé les paramètres de solubilité du Nafion® en ne différenciant pas la phase hydrophile de la phase hydrophobe. Les valeurs ont été reportées dans le **Tableau 2**. On note que la composante dipolaire est en adéquation avec nos propres résultats. Néanmoins, les composantes hydrogène et polaire semblent quant à elles inversées par rapport à celles évaluées dans notre étude. N'ayant pas les détails de la méthode utilisée par Welch et *al.* [9] il est difficile d'évaluer l'origine de cette discordance. Toutefois les paramètres de solubilité totale du Nafion® sont en total accord pour les deux études (**Tableau 2**).

Tableau 2. Paramètres de solubilité du Nafion® déterminés par la méthode graphique d'Hansen.

Polymère	δ_h ($\text{MPa}^{1/2}$)	δ_p ($\text{MPa}^{1/2}$)	δ_d ($\text{MPa}^{1/2}$)	δ ($\text{MPa}^{1/2}$)
Nafion®	14.5	9.2	16.3	23.7
Nafion® [9]	9.6	12.5	17.4	23.7

Références

1. Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: A User's Handbook*, ed. C. Press. 2000.
2. Van-Krevelen, D.W., *Properties of polymers*. Elsevier ed. 1997.
3. Makoto Uchida, Y.A., Nobuo Eda, and Akira Ohta, *New preparation method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. Journal Electrochemical Society, 1995. **142**(2): p. 463-468.
4. Lin, et al., *Morphology study of Nafion membranes prepared by solutions casting*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(21): p. 3044-3057.
5. Liu, W.-H., et al., *Static light scattering and transmission microscopy study of dilute Nafion solutions*. e-Polymer, 2007. **109**.
6. Ma, et al., *Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting*. Polymer, 2009. **50**(7): p. 1764-1777.
7. Luan, et al., *Perfluorosulfonic ionomer solution in N,N-dimethylformamide*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(5): p. 2892-2898.
8. Yeo, R.S., *Dual cohesive energy densities of perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane*. Polymer, 1980. **21**(4): p. 432-435.
9. Welch, et al. *Solvation and Gelation Process of Nafion®*. in *224th ECS Meeting*. 2013. San Francisco, California.

MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION DU LIANT IONOMERE DES ELECTRODES DE PILE A COMBUSTIBLE

Résumé en Français

Ce travail de thèse a pour but de suivre le comportement du liant ionomère après vieillissement en condition réelle d'utilisation de la pile.

Dans un premier temps, diverses techniques de caractérisation en phase solide ont été utilisées afin d'étudier le ionomère présent dans les électrodes. La majeure partie de ces techniques se sont avérées insatisfaisantes pour le suivi du vieillissement du ionomère. Seule l'analyse par diffraction rayon X (DRX) a mis en avant un changement d'organisation structurale du ionomère dans les électrodes.

Par la suite, nous avons choisi de caractériser le ionomère en solution après extraction par l'eau. Préalablement, un protocole de quantification en 2 à 3 étapes, dans lequel intervient une quantification via le rapport signal-sur-bruit (S/N), a été mis en place afin de quantifier le Nafion® et autres petites molécules fluorés. L'extraction Soxhlet a ensuite été réalisée sur les électrodes permettant de révéler la présence d'un produit de dégradation hydrosoluble après fonctionnement en pile, à la fois en cathode et en anode. Enfin, la macération des électrodes dans le diméthylacétamide (DMAc) a permis d'extraire le polymère Nafion® ainsi que deux acides : l'acide trifluoroacétique (TFA) et l'acide triflique (TFI).

En conclusion, la corrélation de l'ensemble des observations nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation du liant ionomère présent dans les électrodes.

Mots clés : PEMFC ; électrode ; ionomère ; PFSA ; Nafion® ; dégradation ; liant ; RMN ^{19}F ; acide trifluoroacétique ; acide triflique ; extraction Soxhlet ; rapport signal-sur-bruit.

EVIDENCE FOR DEGRADATION OF IONOMER BINDER IN ELECTRODES OF FUEL CELL

English summary

The purpose of this study was to follow the behavior of ionomer binder after fuel cell operation.

First, a series of techniques were used to investigate to characterize ionomer in electrode at solid state. Most of them were inefficient to study ionomer degradation. Only X-Ray Diffraction (XRD) pointed out a structural change of the binder in electrodes.

Second, it has been decided to characterize ionomer in liquid state after water extraction. But first of all, a quantitative ^{19}F NMR protocol composed of two to three steps, with a first step using a quantification through signal-to-noise ratio (S/N), was establish in order to quantify Nafion® and degradation products. Soxhlet extraction performed on electrodes allowed to detect a degradation product water-soluble. Finally, extraction with organic solvent (Dimethylacetamide) allowed to extract Nafion® and two acid: trifluoroacetic acid (TFA) and triflic acid (TFI) from electrodes.

In conclusion, correlation between observation and literature allowed us to propose a degradation mechanism of ionomer in electrodes.

Mots clés : PEMFC ; electrode ; ionomer ; PFSA ; Nafion® ; degradation ; binder ; ^{19}F NMR ; trifluoroacetic acid ; triflic acid ; Soxhlet extraction ; signal-to-noise ratio.